

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Школа Инженерная школа природных ресурсов  
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология топлива и газа  
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы	
<b>Исследование группового состава углей юрского периода</b>	
УДК 553.94:551.762-047.37	

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Вымятнин Евгений Константинович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Маслов Станислав Григорьевич	к.т.н., доцент		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально- гуманитарных наук	Криницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения контроля и диагностики	Король Ирина Степановна	к.х.н., доцент		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ОП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
«Химическая технология топлива и газа»	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н., доцент		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа 108 страниц, 14 рисунков, 46 таблиц, 34 источника, 3 приложения.

Ключевые слова: бурый уголь, юрский период, групповой состав, гуминовые кислоты, битумы, элементы-примеси, Иркутский бассейн.

Объектом исследования являются бурые угли юрского периода Иркутского угольного бассейна Азейского, Мугунского и Головинского месторождений.

Цель работы - разработка рекомендаций для наиболее оптимального промышленного использования углей на основании данных полученных в результате исследований образцов угля юрского периода Иркутского бассейна.

Исследования проводились стандартными методами.

Результаты работы – на основании проведенного анализа группового состава углей были предложены наиболее подходящие варианты их технологического использования. Исследованные угли имеют низкий выход битумов и относительно низкий выход гуминовых кислот. Зольность варьируется от низкой до средней. Полученные по результатам исследования данные говорят о невозможности в полной мере использовать данные угли в некоторых отраслях углехимической промышленности. Также были получены данные о содержании в углях юрского периода Иркутского бассейна ценных и токсичных элементов-примесей. Эта информация может стать базой при составлении нормативных документов, касающихся регламентирования содержания токсичных элементов-примесей в углях, а также при разработке методик их извлечения и аналитических методик для изучения элементов-примесей в углях.

Также в работе представлена теоретическая информация о групповом составе и элементах-примесях углей, направлениях промышленного использования угля.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	13
1 НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЯ.....	15
2 ГРУППОВОЙ СОСТАВ БУРЫХ УГЛЕЙ .....	18
2.1 Битумы .....	20
2.2 Гуминовые вещества .....	24
2.3 Остаточный уголь .....	30
2.4 Элементы-примеси в составе бурого угля.....	30
3 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	40
4.1 Характеристика объекта исследования .....	40
4.2 Методика проведения исследования.....	41
4.3 Результаты исследования и их обсуждение .....	49
4.3.1 Обсуждение результатов технического и группового анализа.....	49
4.3.2 Обсуждение результатов нейтронно-активационного анализа .....	54
5 ОЦЕНКА КОММЕРЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОЗИЦИИ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ .....	58
5.1 Введение.....	58
5.2. Диаграмма Исикавы.....	59
5.3. Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	60
5.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования .....	61
5.5 Инициация проекта .....	62
5.6 Планирование управления научно-техническим проектом .....	64
5.6.1 Иерархическая структура работ проекта.....	64
5.6.2 Контрольные события проекта.....	65
5.6.3 План проекта .....	65
5.6.4 Бюджет научного исследования.....	66
5.7 Матрица ответственности .....	72
5.8 Реестр рисков проекта .....	73

5.9. План управления контрактами и поставками .....	74
5.10 Оценка сравнительной эффективности исследования .....	74
6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ .....	77
6.1 Профессиональная социальная безопасность .....	77
6.1.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования .....	77
6.1.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований .....	81
6.1.3 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов .....	82
6.2 Экологическая безопасность.....	82
6.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	82
6.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	85
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА.....	86
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	87
Приложение А .....	90
Приложение Б .....	103
Приложение В.....	106

## ВВЕДЕНИЕ

Ископаемый уголь известен с глубокой древности. Его добыча велась в античной Греции и древнем Китае, где он служил топливом. К началу XIX века были известны основные угольные бассейны [1]. Именно с этим временем связывают активное становление российской угольной промышленности. На протяжении XIX и на начало XX века уголь был главным источником химического сырья и энергии, однако, к середине XX века был вытеснен нефтью. В настоящее время интерес к углю как к источнику топлива и химическому сырью снова возрос, благодаря его низкой стоимости и обширным запасам.

Различают четыре разновидности углей [2]: бурые угли (лигниты), каменные угли, антрациты и графиты. Эта классификация основана на удельном содержании водорода в угле и степени его метаморфизма. Основным внешним отличием бурого угля от каменного угля является его цвет и цвет черты, оставляемой на фарфоровой пластинке, она, как понятно из названия, бурого цвета. Черта, оставляемая каменным углем и антрацитом всегда черная. Самое значимое отличие бурого угля состоит в наличии довольно значительного количества гуминовых кислот, меньшем удельном количестве углерода, а также намного большем содержании битуминозных летучих веществ [2]. Именно поэтому бурый уголь проще воспламеняется, оставляет больше золы, сильнее дымит и выделяет характерный запах.

На конец 2016 года доказанные запасы угля в России составляли [3]: общие запасы – 160364 млн. т, на каменный уголь и антрацит приходится – 69634 млн. т, на бурый уголь – 90730 млн. т. 95 % разведанных и неразведанных запасов находится в Азиатской части России.

Основные запасы бурого угля залегают на небольшой глубине до 500 метров пластами. Средняя толщина пластов 10-60 метров, но встречаются и залежи в 100-200 метров толщиной [4]. По этой причине считается, что добывать его эффективно и безопасно, а, значит дешевле, чем каменный уголь. То есть добыча бурого угля ведется практически всегда открытым

способом, с помощью карьеров и разрезов. По добыче бурого угля Россия занимает второе место в мире. На 2017 г. добыча бурого угля составила 75,6 млн. т. [3].

Юрская эпоха угленакопления занимает третье место после позднепалеозойской и позднемеловой-палеогеновой [5]. Образованию углей в этот период способствовало преобладание влажного и теплого климата. В юрских отложениях сосредоточено 16% мировых запасов угля [5]. Это бурые угли Канско-Ачинского, Убаганского и Южно-Якутского бассейнов, верхних горизонтов Караганды и Кузбасса, каменный уголь Закавказья и Иркутского бассейна.

В данной работе будут рассмотрены пробы углей юрского периода с месторождений Иркутского бассейна.

Иркутский угольный бассейн – комплекс месторождений угля на юго-западе Иркутской области. Имеет протяженность 500 км с северо-запада на юго-восток и среднюю ширину 80 км. Площадь составляет 37 тысяч км<sup>2</sup> [6]. По оценкам разведанные запасы углей составляют 7,5 млрд. т, из них каменных 5,2 млрд.т, бурых 2,3 млрд. т [6]. В бассейне выделено 16 угленосных районов, разведано 20 крупных угольных месторождений, в том числе каменноугольные – Черемховское, Вознесенское, Новометелкинское, Каранцайское, Ишидейское; буроугольные – Азейское, Мугуйское. Центры добычи – города Черемхово, Тулун. Угленосная толща Иркутского угольного бассейна сложена ниже- и среднеюрскими осадками континентального типа, которые подстилаются докембрийскими и нижнепалеозойскими метаморфическими изверженными и осадочными породами. Угли западной части бассейна бурые (БЗ) с теплотой сгорания на рабочее топливо 17, 6 МДж/кг; в центральной и восточной частях каменные марок Д, Г, Ж с теплотой сгорания 20, 5-22, 6 МДж/кг. Средняя годовая добыча угля около 26 млн. т [4].

## 1 НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЯ

Уголь используется в основном в энергетике и для получения кокса, в меньшей степени – для газификации и полукоксования, получения обогащенного топлива (газа и жидких продуктов) для бытовых нужд, на транспорте, в кирпичном производстве, обжиге извести и других областях.

В сравнительно небольших объемах уголь применяется для специальных технологических целей [7]: производства термоантрацита и термографита, углеграфитовых изделий, углеродных адсорбентов, карбидов кремния и кальция, углещелочных реагентов, горного воска.

Уголь – один из важнейших природных энергоносителей. Однако, бурые угли – не только энергетическое сырье, но и сырье для получения ценных химических продуктов, таких как углеводороды, фенолы, пиридиновые основания, битумы и гуминовые кислоты [8]. Также в бурых углях, а особенно в их золе, содержится богатый список редкоземельных и рассеянных элементов, извлечение которых является актуальным направлением переработки углей и золошлаков. Буроугольный кокс используется как замена металлургического кокса при получении ферросплавов, фосфора, карбида кальция. Гранулированные адсорбенты и полукоксы, получаемые на основе бурых углей имеют большое значение. Разработаны процессы гидрогенизации бурых углей, новые методы их газификации и производства химических продуктов. Из бурых углей технологической группы 1Б получают горный воск, который применяется в строительстве дорог, текстильной, бумажной, деревообрабатывающей, кожевенной промышленности [9].

Полукоксы бурых углей используются в качестве наполнителей пластмасс и композиционных материалов, как сорбенты, катализаторы ионнообменники.

Угли технологических групп 2Б и 3Б служат сырьем для получения термоугля.

Различные направления использования угля приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Направления использования углей [7]

Направление использования	Марки, группы и подгруппы
<b>1. Технологическое</b>	
1.1. Слоеое коксование	Все группы и подгруппы марок: ДГ, Г, ГЖО, ГЖ, Ж, КЖ, К, КО, КСН, КС, ОС, ТС, СС
1.2. Специальные процессы подготовки к коксованию	Все угли, используемые для слоеого коксования, а также марки Т и Д (подгруппа ДВ)
1.3. Производство генераторного газа в газогенераторах стационарного типа:	
смешанного газа	Марки КС, СС, группы: 3Б, 1ГЖО, подгруппы – ДГФ, ТСВ, 1ТВ
водяного газа	Группа 2Т, а также антрациты
1.4. Производство синтетического жидкого топлива	Марка ГЖ, группы: 1Б, 2Г, подгруппы – 2БВ, 3БВ, ДВ, ДГВ, 1ГВ
1.5. Полукоксование	Марка ДГ, группы: 1Б, 1Г, подгруппы – 2БВ, 3БВ, ДВ
1.6. Производство углеродистого наполнителя (термоантрацита) для электродных изделий и литейного кокса	Группы 2Л, 3А, подгруппы – 2ТФ и 1АФ
1.7. Производство карбида кальция, электрокорунда	Все антрациты, а также подгруппа 2ТФ
<b>2. Энергетическое</b>	
2.1. Пылевидное и слоеое сжигание в стационарных котельных установках	Все бурые угли и антрациты, а также неиспользуемые для коксования каменные угли. Для факельно-слоеого сжигания антрациты не используются
2.2. Сжигание в отражательных печах	Марка ДГ, группы – 1Г, 1СС, 2СС
2.3. Сжигание в подвижных теплоустановках и использование для коммунальных и бытовых нужд	Марки Д, ДГ, Г, СС, Т, А, бурые угли, антрациты и неиспользуемые для коксования каменные угли
<b>3. Производство строительных материалов</b>	
3.1. Известь	Марки Д, ДГ, СС, А, группы 2Б и 3Б; неиспользуемые для коксования марки ГЖ, К и группы 2Г, 2Ж
3.2. Цемент	Марки Б, ДГ, СС, ТС, Т, Л, подгруппа ДВ и неиспользуемые для коксования марки КС, КСН, группы 27, 1ГЖО
3.3. Кирпич	Неиспользуемые для коксования угли
<b>4. Прочие производства</b>	
4.1. Углеродные адсорбенты	Подгруппы: ДВ, 1ГВ, 1ГЖОВ, 2ГЖОВ
4.2. Активные угли	Группа 3СС, подгруппа 2ТФ
4.3. Агломерация руд	Подгруппы: 2ТФ, 1АВ, 1АФ, 2АВ, 3АВ

Более 80% каменноугольного кокса уходит на выплавку чугуна. Газ и смола коксования используются в химической промышленности (35%), цветной металлургии (30%), сельском хозяйстве (23%), строительной индустрии, железнодорожном транспорте, дорожном строительстве (12%)



[10]. Приблизительно 190 различных наименований химических веществ производят из продуктов коксования. Около 90% изготавливаемого волокна, 60 – пластмасс, 30 – синтетического каучука производится на основе соединений, получаемых при переработке каменного угля [7].

Значительная часть толуола, ксилола, бензола, непредельных соединений, фенолов, нафталина, антрацена, высококипящих циклических, ароматических, азот- и серосодержащих соединений производится коксохимической промышленностью [10].

Каменноугольный пек используется для производства пекового кокса, который применяется в алюминиевой промышленности как компонент электродов, а также при производстве технического углерода и углеродных волокон.

Антрацит кроме того, что служит высокосортным топливом также является базовым сырьем для получения термографита, термоантрацита, карбюризаторов, карбонизаторов, карбидов кальция и кремния, углеродных адсорбентов, электродов для металлургической промышленности, коллоидно-графитовых препаратов [7].

Промышленное использование угля основывается на результатах технического анализа, которые дают представление о ряде свойств бурых углей, позволяющее судить о возможности получения из угольного сырья тех или иных продуктов, подбирать наиболее оптимальные и эффективные процессы для осуществления поставленных задач.

## **2 ГРУППОВОЙ СОСТАВ БУРЫХ УГЛЕЙ**

Групповой анализ основан на разделении углей на группы веществ по растворимости в различных жидкостях. Эти жидкости – растворители, должны отвечать определенным требованиям [11]: 1) должны извлекать только вещества близкие по химической природе друг к другу; 2) каждый растворитель должен обеспечивать наиболее полное извлечение целевого вещества или группы веществ.

В качестве растворителей и химических реагентов в групповом анализе углей применяют воду, разнообразные органические вещества (толуол, бензол, этиловый спирт, пиридин и др.), растворы кислот и щелочей [12].

Методика проведения группового анализа состоит в последовательной обработке угля химическими реагентами или растворителями и последующем определении массы перешедшего в раствор вещества. Так как каждая из выделенных групп в большинстве случаев является сложной смесью соединений, то в дальнейшем при необходимости каждую из них разделяют на более узкие фракции с помощью метода экстракции набором селективных растворителей, хроматографии, гель-хроматографии и других.

Разделение угля на составные части с помощью группового анализа применяют для того, чтобы перевести часть органической массы в растворимое состояние, так как растворы даже сложных смесей легче поддаются всестороннему исследованию. Помимо чисто научных целей, групповой анализ используется для характеристики химического состава торфов и углей, изучения технологических особенностей топлив и оценки их в качестве сырья для экстракционного производства. Это связано с тем, что принцип разделения по растворимости лежит в основе промышленной переработки углей для получения горного воска, углещелочных реагентов и гуминовых удобрений.

Известно множество схем группового анализа, различных для разных видов топлива в соответствии с особенностями их состава и свойств. Наибольшее значение приобрел групповой анализ бурых углей, поскольку

значительная часть органической массы бурых углей может быть переведена в растворимое состояние, а получающиеся при этом экстракты находят практическое применение. Наиболее распространенная схема группового анализа бурых углей состоит из двух ступеней [8].

Первая ступень – обработка угля органическими растворителями. Смесь веществ, извлекаемых из углей органическими растворителями, называют битумами. В основном, битумы состоят из насыщенных и ненасыщенных углеводородов циклического и алифатического строения, а также кислот, эфиров и спиртов. Вторая ступень – обработка остатка после извлечения битумов водными растворами щелочей. Смесь кислых веществ биохимического превращения высших растений, извлекаемых из углей водными растворами щелочей, называют гуминовыми кислотами. Все, что остается после извлечения битумов и гуминовых кислот называется остаточным углем. Ниже, для примера, представлена несколько измененная схема группового анализа бурого угля по методике В. Шнейдера.

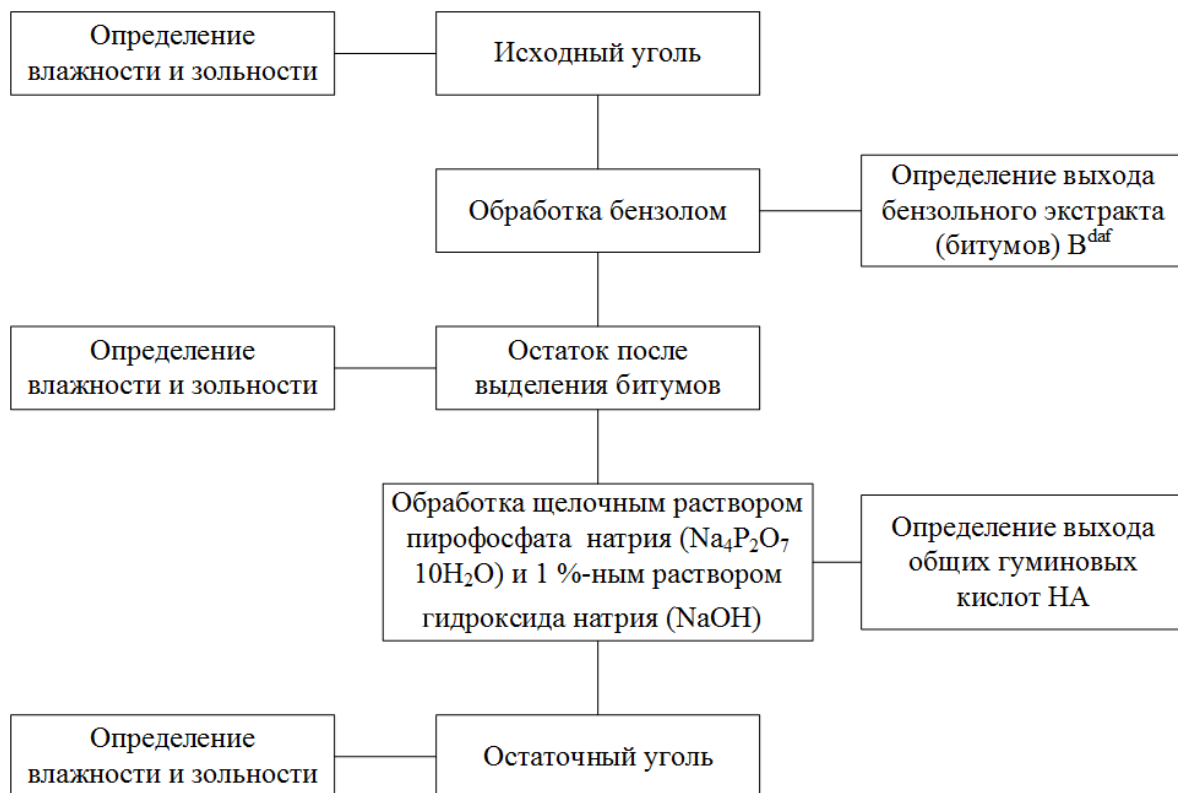


Рисунок 1 – Схема группового анализа бурых углей по В. Шнейдеру [8]

## 2.1 Битумы

Битумы – общее название твердых и жидких органических веществ или продуктов их переработки, растворимых в органических растворителях (спиртобензоле, хлороформе, сероуглероде и др.) и состоящих из углеводородов, а часто из их кислородных, сернистых и азотистых производных [9]. В промышленности под словом битум обычно подразумеваются только обладающие вязкой или твердой консистенцией разновидности. Различают природные и искусственные битумы. В генетическом отношении природные битумы представляют составные части каустобиолитов, осадочных горных пород и почв. Среди каустобиолитов различают битумы сапропелитов, гумитов (сланцевые, угольные, торфяные) и нефтяные битумы.

Буроугольные битумы подразделяются на битум А, извлекаемый холодными или кипящими органическими растворителями, битум В, извлекаемый органическими растворителями под давлением при повышенной температуре (обычно выше 200°) и битум С, который извлекается органическими растворителями из топлива, освобожденного от битума А и обработанного затем серной или соляной кислотой [12].

Основные составные части буроугольного битума – смоляная и восковая [13]. Первая состоит из алифатических высокомолекулярных кислот и спиртов, эфиров этих кислот и спиртов и неомыляемой углеводородной части. Смоляная часть состоит из углеводородов и оксисоединений. Углеводороды представлены ароматическими, непредельными циклическими соединениями и частично углеводородами метанового ряда.

В буроугольных битумах содержится до 20% высокомолекулярных кислот (температура плавления 75-90°С), около 60% эфиров высокомолекулярных спиртов и кислот и 3-5% спиртов восковой части. Неомыляемая часть, составляющая ок. 10% битумов, содержит углеводороды и кетоны. Смолы буроугольных битумов составляют 10-15% и содержат абиетиновую кислоту, битулин и другие [13].

Входящие в состав битумов различные вещества имеют неодинаковую растворимость в органических растворителях. Бензин растворяет восковые компоненты битумов и преимущественно углеводородную часть смол. Бензол дополнительно извлекает ароматическую, в том числе и окисленную часть смол [14]. Дихлорэтан и спиртобензол растворяют еще больше циклических, окисленных высокомолекулярных соединений, содержащих азот и серу [14]. В таблице 2 приводятся данные о выходах и качестве битумов, получаемых при экстракции бурых углей различными растворителями.

Таблица 2 – Влияние природы растворителей на выходы и качество буроугольного битума [13]

Растворитель	Выход битума на органическую массу, %	Извлечено битума, %	Содержание		Кислотное число, мг КОН/г	Температура каплепадения, °С
			восков, %	смол, %		
Ацетон	9,7	43,8	30,2	69,8	55,1	149
Бензин	9,8	44,2	90,3	9,7	21,1	86,4
Дихлорэтан	14,5	64,9	76,4	23,6	31,1	87,8
Спиртобензол	20,0	89,3	68,3	31,7	41,3	88,8

В отношении растворителей, используемых при экстракции битумов, исследователи не ограничиваются вышеназванными, а применяют самые разнообразные растворители.

Извлечение битумов из твердого топлива производится преимущественно в периодически действующих экстракторах, объединенных в батареи. Экстракцию бурого угля производят бензолом или спиртобензолом. Выход битумов в количестве 7-10% является нижним пределом, допускающим их рентабельное извлечение [12]. Процесс получения битумов из бурого угля включает [14]: подготовку угля к экстрагированию; экстракцию органическим растворителем; отгонку от экстракта основной массы растворителя; избавление от растворителя и воды; сплавление и разливка в формы.

Скорость и полнота извлечения битумов зависят от состава растворителя, природы угля, его влажности и размеров кусков, температуры

и давления, при которых проводят процесс. Г. Л. Стадников доказал, что с увеличением возраста топлива выход битумов А и В уменьшается, а количество битума С увеличивается. В таблице 3 представлена характеристика битумов, полученных из топлива разной степени метаморфизма.

Таблица 3 – Характеристика битумов в зависимости от геохимического возраста топлива [13]

Вид топлива	Температура плавления, °С	Элементарный состав (на органическую массу), вес. %			Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления мг КОН/г	Йодное число, г I/100 г
		С	Н	О+N			
Торф	70-110	70-72	6-10	18-24	35-80	60-200	15-30
Бурый уголь	70-80	77-80	9-12	8-14	10-70	40-260	15-40
Каменный уголь	80-100	80-85	6-9	6-14	До 40	До 40	Около 100

Из данных, представленных в таблице, следует, что по сравнению с битумами торфа и каменного угля буроугольный битум содержит больше водорода. По содержанию суммы кислорода и азота, бурый уголь занимает промежуточное положение. В битумах от торфяной стадии к каменноугольной происходит уменьшение содержания кислорода, на это указывают значения числа омыления. Содержание непредельных соединений увеличивается от торфа к каменному углю, об этом свидетельствует рост значений йодных чисел. Эти изменения являются сложным комплексом параллельных процессов ангидризации, декарбоксилирования, дегидратации, и дегидрирования, протекающих при метаморфизме топлива.

Уменьшение содержания смолистой части битума, являющейся балластом (в сыром буроугольном битуме до 40%, в торфяном битуме 50% и выше [15]), может быть достигнуто перегонкой битума в мягких условиях (например, под вакуумом с применением перегретого пара) или рафинированием обессмоленных битумов путем их обработки  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  и другими окислителями [9]. Дистилляция битумов приводит к значительным потерям восков. При обработке битумов сильными окислителями смолистые соединения (кислородосодержащие и непредельные) легко окисляются.

Образующиеся при этом значительные количества высших карбоновых кислот ограничивают возможность применения воска в некоторых производствах.

От условий извлечения зависят внешний вид и свойства битумов, которые резко различаются [14]. В аппаратах Сокслета созданы жесткие условия извлечения, в то время, как в металлическом экстракторе условия извлечения намного более мягкие.

Температура растворителя, взаимодействующего с углем в патроне экстрактора, сравнительно мала, однако, битум (экстракт), поступая в колбу, подвергается непрерывному многочасовому кипячению (при температуре кипения данного растворителя). Это влияет на скорость деструкции, а также приводит к изменениям физических свойств соединений, составляющих битумы.

На рисунке 2 представлена технологическая схема экстракции битума из бурого угля смесью спирт-бензол. Уголь конвейером подается в бункер 1 и оттуда в экстракционный аппарат 2, куда поступает и смесь спирт-бензол. Образующийся экстракт отводится в испаритель 3 для отгонки растворителя, пары которого обогревают кожух экстракционного аппарата и частично конденсируются. Несконденсированные пары растворителя поступают в холодильник 4; конденсат стекает в отстойник 5. Битумы из испарителя сливаются в ванну 6. Конденсат – смесь бензола и обводненного спирта, подается в теплообменник 7, откуда подогретый обводненный спирт поступает в ректификационную колонну 8. Пары спирта попадают в холодильник 9, а сконденсировавшийся спирт – в сборники 10-11. После отгонки растворителя уголь выгружается в бункер 12.

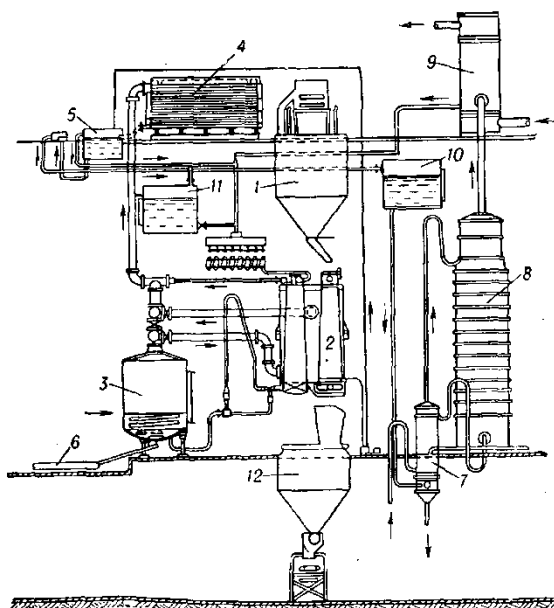


Рисунок 2 – Схема экстракции битума из бурого угля смесью спирт-бензол [12]

Наиболее ценным из экстрагируемых продуктов являются буроугольный воск. Благодаря химической стойкости, высокой температуре плавления и блеску буроугольный воск применяется в точном литье для изготовления восковых полиграфических композиций, при производстве электроизоляционных материалов, мыл, клеев и эмульсий, смазок, лаков и красок, помимо этого может с успехом использоваться в качестве сырья для органического синтеза [14]. Битумы также широко применяются в кожевенной, бумажной, текстильной промышленности.

После извлечения битума бурый уголь называется экстрагированным. Он используется в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста и удобрений, в качестве топлива и в других областях [14].

## 2.2 Гуминовые вещества

В бурых углях содержится большие количества гуминовых веществ – до 70 % на сухую беззольную массу [16]. Благодаря множеству специфических свойств и полифункциональному составу гуминовые вещества могут применяться в различных областях. В настоящее время активнее всего гуминовые вещества используются для создания [13,16]: сельскохозяйственных биостимуляторов как для скотоводства, так и для



растений; материалов для рекультивации земель и комплексных гуматных удобрений и; материалов с сорбционными и ионообменными свойствами, которые можно использовать как сорбенты металлов из сточных вод, при дезактивации радиоактивных вод, для извлечения металлов из бедных руд, возможно приготовление очень широкого класса новых высокоактивных недорогих ионитов; регуляторов реологических свойств водных растворов и суспензий (при разработке скважин, изготовлении керамики, создании водоугольного топлива); красителей для различных материалов (картона, древесины, бумаги); реагентов для производства аккумуляторов; пеногасителей; сырых формовочных смесей и смесей для литейного производства; составов для создания дорожного и кровельного покрытия и композитных материалов; составов для жидких и консистентных смазок; косметики и лекарственных препаратов; различных, в том числе и типографских, красок и промышленных покрытий.

Гуминовыми веществами называют нерастворимый гумин и продукты, извлекаемые водными растворами щелочей из торфа, почвы и углей [17]. Гуминовые вещества являются аморфными образованиями неуставленной структуры, образующиеся в природе при разложении растительного материала. Имеют цвет от светло- до темнобурого. Они нерастворимы в бензоле и обнаруживают явно выраженное сродство к воде.

Гуминовые вещества углей и торфов делят на группы согласно их растворимости, в соответствии с принятой классификацией [17]. При взаимодействии торфов и углей со щелочью (NaOH) в раствор переходят натриевые соли гуминовых веществ – гуматы. Нерастворимый остаток в почвоведении называют гумином, а в углехимии остаточным углем (торфом). Если раствор подкислить, то выпадет осадок в виде бурых хлопьев – гуминовые кислоты. Оставшиеся в растворе растворимые в воде и слабых кислотах гуминовые вещества называется фульвокислотами (ФК). Та часть гуминовых кислот, которая растворяется в этиловом спирте, называется

гиматомелановыми кислотами. Гумусовыми кислотами называют совокупность фульвокислот и гуминовых кислот.

Различные точки зрения на происхождение гуминовых веществ были объединены в четыре группы В. Е. Раковским [13]. Первая группа исследователей считает гуминовые вещества продуктами превращения лигнина. Наибольший вклад в развитие этой теории внес Г. Л. Стадников, который получил гуминоподобные вещества из лигнина в лабораторных условиях. Также в схему образования вместе с лигнином включались и протеины. Предложенные гипотезы были опровергнуты при проведении балансовых опытов и применении тонких методов выделения гуминовых веществ. Гуминовые кислоты образуются в большем количестве, чем изначально имелось лигнита, помимо этого они образуются из растений, в которых не содержится лигнин.

Исследователи второй группы придают особое значение в синтезе гуминовых кислот ароматическим веществам, таким как фенолы и дубильные вещества. В своем ядре гуминовые кислоты содержат ароматику различной степени конденсации. Схемы образования гуминовых кислот согласно этой теории исследованы И.Д. Комиссаровым, М.М. Кононовой, Л.Ф. Логиновым и С.С. Драгуновым [13].

Третья группа исследователей отводит ключевую роль в образовании гуминовых кислот углеводному комплексу, предполагая, что углеводы являются лишь материалом, и не участвуют напрямую в синтезе гуминовых кислот.

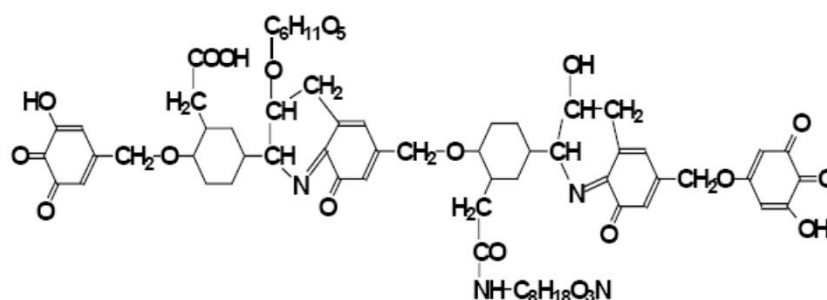


Рисунок 3 – Строение молекулы гуминовых кислот почв по Драгуну [13]

Сначала в живом растении под действием его ферментов образуются протогумины – циклические соединения. Вторая стадия начинается после отмирания растения и происходит под действием микроорганизмов. На этой стадии из протогуминов образуются мономеры ароматических структур. Затем они конденсируются и, в конечном счете, образуют макромолекулы гуминовых кислот [16].

Четвертая группа исследователей считает, что образование гуминовых веществ может происходить из любого исходного органического вещества. На скорость процесса образования и накопления гуминовых веществ влияет состав среды, а также биохимическая устойчивость компонентов растений. К примеру, сфагновые мхи в значительной мере сдерживают распад растений и накопление гуминовых кислот, так как содержат значительное количество фенолов-антисептиков. Катализаторами процесса гумификации растений могут выступать катионы железа и кальция, глинистые минералы, минеральные компоненты. Именно четвертая теория происхождения гуминовых веществ на данный момент является самой признанной.

В некоторых работах говорится, что водород, углерод и кислород являются базовыми элементами, из которых образуются молекулы гуминовых и фульвокислот. Содержание азота и серы в гумусовых кислотах составляет 1-5 %, также в составе гуминовых и фульвокислот всегда присутствуют вода и микроэлементы [16]. Гумусовые кислоты имеют следующую брутто-формулу:  $C_xH_yN_zO_pS_qM_r + (Al_2O_3)_l(SiO_2)_m(H_2O)_n$ , где М - ионы металлов.

Состав гуминовых кислот зависит от способа экстракции, степени зрелости угля и его происхождения и может варьироваться в следующих пределах: С = 46-61 % (58,7), Н = 2,8-6,6 % (5,0), О = 31-40 % (32,9), N = 2-6 % (3,4) [16].

Нет принципиальной разницы между гуминовыми кислотами углей и торфа [16]. Свойства бурых углей зависят от содержания в них гуминовых кислот и их качественного состава.

В ходе углефикации в гуминовых кислотах изменяется содержание функциональных групп пропорционально изменению содержания углерода, что представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах углей [13]

Содержание в угле, %		Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах, %									
		на сухое беззольное вещество					на суммарный кислород				
С	О	COOH	ОН (фенольн.)	CO	OCH <sub>3</sub>	О (неактив)	COOH	ОН (фенольн.)	CO	OCH <sub>3</sub>	О (неактив.)
65,2	28,7	9,0	10,2	4,7	0,4	4,4	30,4	35,6	16,3	1,4	16,3
69,9	23,4	3,6	9,6	3,9	0,9	5,4	15,4	41,1	16,7	3,8	23,0
74,6	16,8	1,5	8,1	2,7	0,0	4,5	8,9	48,2	16,1	0,0	26,8
77,3	15,4	1,2	8,1	2,9	0,0	3,2	7,8	52,0	18,8	0,0	21,4

Гуминовые кислоты являются высокомолекулярными ароматическими оксикарбоновыми кислотами по химическому строению [16]. На рисунке 4 изображена структурная формула мономера гуминовых кислот бурого угля, предложенная Логиновым и Комисаровым. Ядро мономера состоит из конденсированных ароматических структур, которые включают алициклические и ароматические кольца с несущими боковыми цепями, функциональные группы присутствуют как при ядре, так и в боковых цепях.

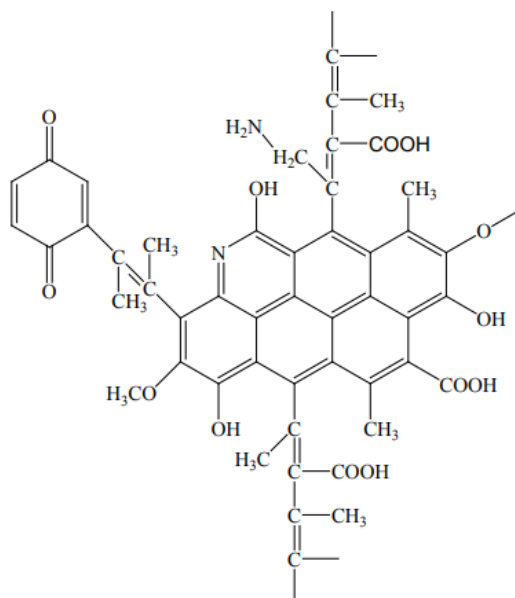


Рисунок 4 – Фрагмент молекулы ГК угля [13]

Теория о строении молекулы гуминовых кислот, состоящей их разветвленной периферии и конденсированного ядра в данное время наиболее точна [13].

Количественный и качественный состав кислородсодержащих функциональных групп определяет физико-химические свойства гуминовых кислот и их физиологическую активность. В свою очередь на количественный и качественный состав функциональных групп оказывает непосредственное влияние природа исходного объекта извлечения гуминовых кислот и способом их извлечения. Более 80 % кислорода на буроугольной стадии гуминовых кислот существует в форме карбоксильных и фенольных гидроксидов [16]. Они отвечают за межмолекулярное взаимодействие, ионный обмен и адсорбцию.

Способность образовывать соли является основной особенностью гуминовых кислот [13]. Экстракция гуминовых кислот из торфа, угля и почв основана на том, что соли одновалентных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  >  $\text{NH}_4^+$ ) растворимы в воде [13]. Обработка угля раствором  $\text{NaOH}$  дает растворимые гуматы  $\text{Na}$ :  $\text{Hum}(\text{COOH})_n + n\text{NaOH} \rightarrow \text{Hum}(\text{COONa})_n + n\text{H}_2\text{O}$ . Гуминовые кислоты, которые выпадают в виде бурого аморфного осадка:  $\text{Hum}(\text{COONa})_n + n\text{HCl} \rightarrow \text{Hum}(\text{COOH})_n + n\text{NaCl}$  при нейтрализации отфильтрованного раствора гуматов  $\text{Na}$  и последующего подкисления  $\text{HCl}$  до  $\text{pH}=1-2$ . Осадок отфильтровывают, промывают и получают собственно гуминовые кислоты, нерастворимые в воде. В растворе помимо  $\text{NaCl}$  остается водорастворимая фракция ГК, называемая фульвокислотами.

В связи с полидисперсностью гуминовых кислот, переменным составом, ограниченной растворимостью и сильной окраской вопрос о молекулярных массах гуминовых кислот остается открытым [13,16]. Молекулярные массы гуминовых кислот, найденные химическими методами, значатся в пределах 1300-130000, величины молекулярных масс, найденные с помощью физических методов, таких как осмометрия, криоскопия,

вискозиметрия лежат в пределах 700-26000, значения, полученные методами центрифугирования и светорассеяния – 30000-80000 [16].

### **2.3 Остаточный уголь**

Остаточный уголь – фракция группового состава углей, остающаяся после извлечения битуминозных компонентов и гуминовых кислот (в случае бурых или выветрелых каменных углей) [18]. Количество его, ничтожно малое в некоторых видах землистых бурых углей, доходит в антрацитах до 100%.

Считается, что небольшие количества целлюлозы и лигнина могут быть обнаружены во фракции остаточного угля некоторых бурых углей [10]. Так как общепринятым признаком отличия типичных бурых углей от торфов является отсутствие в углях целлюлозы и лигнина, эта гипотеза справедлива только для наименее зрелых бурых углей. Основываясь на этом, согласно представлениям Г. Л. Стадникова в большинстве случаев к остаточным углям бурых углей причисляют продукты декарбоксилирования гуминовых кислот.

Содержание остаточного угля в буром угле может значительно изменяться в зависимости от его происхождения. К примеру, групповой состав украинского землистого бурого угля [8]: битумов – 15%, гуминовых кислот – 45%; на долю остаточного угля приходится 28% (зола – 12%). У челябинского бурого угля групповой состав следующий [8]: битумов – 2,7%, гуминовых кислот – 2%; доля остаточного угля при этом составляет – 83,3% (зольность – 12%). Как видно из второго примера остаточный уголь может составлять даже количественно преобладающую часть в буром угле.

### **2.4 Элементы-примеси в составе бурого угля**

Элементами-примесями угля называют химические элементы, составляющие от единиц до тысячных долей процента от его общей массы. Если не учитывать серу, их доля суммарно обычно составляет не более 1%

неорганического вещества [19]. Всего в углях обнаружено более 50 элементов-примесей с различными химическими свойствами.

В нашей стране принято разделять химические элементы неорганического вещества (НОВ) углей на несколько групп [19].

**Ценные и потенциально ценные.** К ценным относятся Ge, U, Ga, Pb, Zn, Mo, Se, Au, Ag, а также редкоземельные элементы: иттрий и 15 лантаноидов (лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций). Это группа элементов, которые целесообразно извлекать из угольной золы или угля с экономической точки зрения, а также использующиеся в промышленности. К потенциально ценным элементам относят V, Cr, Ni, W, B, Hg. Потенциально ценные элементы могут перейти в разряд ценных, если их извлечение станет экономически выгодным.

**Токсичные и потенциально токсичные** Hg, As, Be, F; Pb, V, Ni, Cr, Mn, Se; U, Th.

**Технологически вредные** S, P, As, Cl.

**Технологически полезные** Mo, Ni, Co, Sn, Zn, в основном при конверсии углей в жидкое топливо.

Так как данная типизация, основана не на научных критериях, а на технологических, то возникают логические несуразности. Основная из них – отнесение элемента только в одну группу или попадание одного и того же элемента в разные группы (Pb, Hg). К примеру, среди группы «ценных» элементов нет бериллия – очень важного для промышленности редкого элемента. Также среди «ценных» нет редкоземельных элементов (РЗЭ), однако в России известны месторождения бурых углей с промышленными содержаниями РЗЭ в золе [20].

В.В. Середин отмечает [19], что «в зависимости от геохимического типа металлоносные угли могут либо использоваться в качестве сырья для попутного получения ценных металлов (Ge, Ga, Sc, REE, Au и др.), либо создавать при добыче, обогащении и сжигании серьезные проблемы для

окружающей среды (As, Sb, Hg, Se, Be и др.). Некоторые из них (например ураноносные) могут представлять экономический интерес и одновременно являться источником экологических проблем». Это говорит о том, что представленная выше технологическая типизация углей носит условный характер и сильно зависит от степени развития технологий и текущей ситуации в экономике и в отраслях промышленности, в которых используется уголь (углехимия, энергетика).

Российские геологи-геохимики профессор Яков Эльевич Юдович и Марина Петровна Кетрис провели исследование, анализ, и обобщение информации по элементам-примесям основных месторождений и угольных бассейнов всего мира. В результате были рассчитаны средние (кларковые) содержания в углях 25 элементов-примесей, которые служат основой для оценки данных о концентрациях этих элементов в углях [19].

В. М. Гольдшмидт [21], после обнаружения в саже угольного камина высоких концентраций германия и некоторых других химических элементов, выдвигал гипотезу о первичном накоплении элементов-примесей в листьях торфообразующих растений. Это, по мнению ученого является результатом испарения поступающей из почвы влаги. Но гипотеза в дальнейшем не была подтверждена. Исходя из современных данных [21], можно сделать вывод, что к существенному концентрированию элементов-примесей в угле их прижизненное накопление в растениях привести не может. Источниками накопления в торфе и углях элементов-примесей могут служить породы, расположенные по краям области торфонакопления, так называемая область «минерального питания торфяника». Эти породы размываются грунтовыми и поверхностными водами, при этом происходит внесение растворённых соединений элементов-примесей в торфяник. Другим источником элементов-примесей являются гидротермальные воды, содержание растворённых элементов-примесей в них бывает очень значительной. В контексте концентрации элементов-примесей наиболее ценные промышленные месторождения образованы углями, сформированными в таких условиях.



Механизм взаимодействия химических элементов с ископаемым органическим веществом в процессе торфообразования и угольного метаморфизма до конца не установлен [22]. Основные затруднения вызваны многообразием физико-химических условий в природных средах и сложным составом органических соединений. Поэтому существует множество гипотез, описывающих природные химические реакции между элементами-примесями и органическим веществом. Обобщив, можно выделить основные тезисы [21]. Растворённые в природных водах элементы-примеси сорбируются органическим веществом торфа. Затем происходит их восстановление до низших валентностей, при этом изменяется растворимость. Это может привести к их выпадению в осадок. В итоге, происходит концентрация элементов-примесей в гуминовых кислотах, в результате чего образуются комплексные соединения. Молекулярное строение органической части углей изменяется во время метаморфизма, и в связи с этим гуминовая кислота –главный комплексообразователь, теряет способность концентрировать элементы-примеси. С переходом к стадии каменных углей и антрацитов гуминовые кислоты преобразуются в гуминовые вещества, которые проявляют малую химическую активность. Но в процессе выветривания (окисления) углей возможна регенерация гуминовых кислот: в значительной мере происходит восстановление их молекулярной структуры и вместе с этим по большей части восстанавливается их способность взаимодействовать с элементами-примесями. Крупнейшие месторождения многих элементов-примесей, в частности урана и германия, имеющие связь с угольными залежами, образовались по вышеописанной схеме.

Главным источником германия в мире являются полиметаллические сульфидные руды, в то время как в нашей стране все запасы этого важного химического элемента сосредоточены именно в углях. Российские месторождения углей с промышленно значимыми содержаниями германия [24]: Павловское (Приморский край), Новиковское (Сахалин) и

Тарбагатайское (Бурятия). В среднем содержание германия составляет около 200 грамм на тонну, но часто сильно превышает это значение [23]. Извлекают германий из золы, образующейся при сжигании угля и накапливающейся в рукавных фильтрах и на электрофильтрах.

В нашей стране угольные месторождения стали первыми промышленными источниками урана, хотя впоследствии были освоены другие типы урановых руд [24].

Среди группы содержащихся в углях ценных элементов-примесей стоит отметить галлий (Ga), который применяется в детекторах нейтронов, а его соединения используются в световодах, лазерах и электронике; селен (Se) применяется в медицине, фотоэлектрических и термоэлектрических приборах; молибден (Mo), применяется в качестве легирующей добавки в сталях, коррозионностойких и жаропрочных сплавах, а также как катализатор химических реакций.

Из редкоземельных элементов можно выделить самарий (Sm), который используется при изготовлении сверхмощных постоянных магнитов, применяется в атомных реакторах. Концентрации этого элемента, намного превышающие промышленно значимые, были обнаружены в золе ТЭС.

Редкие металлы подразделяются на основные и попутные (таблица 5). Производство металлов первой группы осуществляется из минеральных концентратов, добываемых на собственных месторождениях, в которых редкий металл является главным или одним из главных полезных компонентов. Металлы попутного производства, как правило, не образуют скоплений собственных минералов, а в виде изоморфной примеси содержатся в минералах железа, меди, свинца, цинка, алюминия, молибдена или редких металлов из группы основных. При переработке соответствующих минеральных концентратов редкие металлы второй группы производятся попутно. Некоторое исключение в этом плане представляют ванадий и висмут, которые имеют единичные комплексные месторождения, где они представлены одним из главных полезных компонентов, который,

однако, при разработке месторождений может эффективно добываться только в комплексе с другими полезными ископаемыми.

Таблица 5 – Группировка редких металлов [25]

Основные (имеющие собственные месторождения)											
Be Бериллий	Ge германий	Li литий	Nb ниобий	TR редкоземельные		Sr стронций	Ta тантал	Cs цезий	Zr цирконий		
Попутные (производимые при переработке других видов минерального сырья)											
V ванадий	Bi висмут	Ga галлий	Hf гафний	In индий	Cd кадмий	Re рений	Rb рубидий	Se селен	Sc скандий	Te теллур	Tl таллий

Около 75 % всех углей добываемых в мире используется как топливо [21]. При сжигании угля элементы-примеси в той или иной степени переходят в золу, где их концентрация может быть намного выше, чем в исходном угле. В качестве примера можно привести германий, в золе его концентрация доходит до нескольких десятков килограммов на тонну [26]. Средние концентрации элементов-примесей в золах углей мира называют зольными кларками. У большого количества элементов-примесей (Te, Ge, Mo, U, Cd, Hg, Bi, Sb и Se) значение зольных кларков выше, чем у их кларков в осадочных породах [26]. Можно сделать вывод, что зола углей, может быть сырьем для извлечения различных элементов-примесей, а концентрация этих элементов в золе важный показатель при оценке месторождений для промышленной разработки.

К группе токсичных элементов-примесей относятся те, которые переходят в газовую фазу при температуре сжигания угля и с дымовыми газами выбрасываются в атмосферу [22]. Выпадая вместе с атмосферными осадками эти элементы, накапливаются в почве и воде, откуда попадают в организмы растений, животных и человека.

Входящие в эту группу радиоактивные элементы уран и торий, являются источниками радиационного загрязнения окружающей среды, который, по некоторым данным, в районах угольных ТЭС превышает загрязнение вызванные АЭС равной мощности (при безаварийной эксплуатации последних) [21].

Степень негативного воздействия токсичных элементов-примесей определяется их токсическими свойствами и концентрацией загрязнителей в приземном слое воздуха [21]. Оценка токсичности элементов-примесей происходит на основании их способности переходить в газовую фазу дымовых выбросов и их концентрации в сжигаемом топливе [21]. Стоит обратить внимание и на тот факт, что при совместном попадании в человеческий организм токсическое действие многих элементов-примесей и их соединений может многократно усиливаться.

При сжигании углей с высоким содержанием серы образуются её различные соединения, в основном оксиды ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ). Именно эти вещества являются основными источниками загрязнения воздуха в районах угольных ТЭС [21]. Если длительное время вдыхать эти вещества, то происходит поражение лёгких, сердечно-сосудистой системы и желудочно-кишечного тракта. Трагические события, произошедшие в Лондоне в декабре 1952, когда, являются примером того, насколько опасны соединения серы для человеческого организма. Плотный смог при отсутствии ветра держался около 4 дней. За этот период погибли более 4000 человек. Анализы воздуха на протяжении 4 дней показали, что с увеличением концентрации в атмосфере двуокиси серы, увеличивалась и смертность. Также было установлено, что основным источником двуокиси серы являлось сжигание топлива.

Бериллий является одним из экологически опасных элементов-примесей. Обладая высокой биологической активностью, он оказывает канцерогенное и аллергическое воздействие на человеческий организм, также имеет свойство накапливаться в печени, лёгких и скелете. Бериллий активно переходит газовую фазу при температуре сжигания топлива. Если среднее содержание бериллия в угле составляет 2,5 грамма на тонну, то его выход его в газовую фазу может достигать 60 % и более [19]. Попадая в атмосферу с дымовыми газами, бериллий распространяется на большие расстояния.

Ванадий также является очень опасным токсичным элементов, содержащимся в угле. Он оказывает негативное воздействие на обмен веществ, органы дыхания, нервную систему. Наибольший вред причиняется почкам, костям, печени, семенникам.

При промышленном освоении месторождений важно учитывать содержание и распределение токсичных элементов в угольных пластах. При правильном планировании содержание вредных и опасных элементов-примесей в топливе может быть уменьшено. Одной из действенных мер снижения вредоносного воздействия токсичных элементов-примесей является разработка и внедрение более эффективных систем очистки дымовых газов от золы, так как существенная часть элементов-примесей оседает на поверхности твердых частиц и таким образом попадает в дымовые выбросы.

Также снижению вреда наносимого экологии при сжигании углей способствует грамотный и обоснованный выбор самой технологии сжигания углей. Выбор осуществляется на основании содержания в угле элементов-примесей и состоит в расчете оптимальной температуры дымовых газов и их скорости выброса, а также в правильном подборе числа и высоты дымовых труб. Особое внимание при размещении ТЭС и других объектов, где происходит сжигание и термическая переработка угля, стоит уделить метеоусловиям района, в первую очередь, основным направлениям и скорости ветра.

### 3 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обеспечение комплексной переработки углей, с учетом как их химического, так и энергетического потенциала, а также утилизация отходов сжигания угля, содержащих токсичные элементы-примеси – это основные проблемы, которые необходимо решать угольной промышленности. Комплексный подход к переработке и использованию угля, включающий методику извлечения из углей и их золы широкого спектра элементов-примесей, позволит снизить негативное воздействие добычи, а также процессов переработки и использования угля на окружающую среду.

Для Иркутского угольного бассейна эти проблемы очень актуальны. Хотя наличие угля в Иркутском бассейне было установлено А. Л. Чекановским ещё в 1869, а его разработка началась в 1896 [6], проводился лишь технический анализ углей, в то время как их групповой состав и содержание в них элементов-примесей изучены слабо. А так как Иркутский угольный бассейн – это наиболее крупная угольная база Восточной Сибири [4,6], обеспечивающая топливом и сырьем железнодорожный транспорт, электростанции, коммунальные и промышленные предприятия, то давно назрела необходимость исследования группового состава углей юрского периода Иркутского бассейна и содержания элементов-примесей, в том числе и токсичных, в этих углях.

В нашей стране содержание токсичных элементов-примесей в углях и их золах до сих пор никак не регламентируется. Токсичные элементы обладают канцерогенным действием, могут вызывать разнообразные патологические изменения в организме человека. В золе концентрация токсичных элементов-примесей может быть намного выше, чем в исходном угле.

Проведение этого исследования поможет в решении вышеозначенных проблем. Его результаты пригодятся для оценки возможности использования угля исследованных образцов в качестве сырья для извлечения битумов, гуминовых кислот, редкоземельных и рассеянных элементов, а также

послужат для определения опасности этих углей и отходов их добычи, переработки и сжигания для окружающей среды. Кроме того, данные этой работы могут использоваться впоследствии при составлении нормативных документов, касающихся регламентирования содержания токсичных элементов-примесей в углях, а также при разработке аналитических методик для изучения элементов-примесей в углях.

Задачами данного исследования являются определение группового состава проб углей юрского периода Азейского, Мугунского и Головинского месторождений Иркутского бассейна, а также определение содержания в них редких, токсичных и радиоактивных элементов-примесей.

В ходе работы применялись стандартные методики технического и группового анализа твердых горючих ископаемых. Исследование содержания элементов-примесей проводилось с помощью нейтронно-активационного анализа.

## 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследований являются пробы угля юрского периода Головинского (Гол 6-09, Гол 8-09, Гол 10-09, Гол 12-09), Азейского (Аз-19-09, Аз 27-09, Аз-29-09, Аз-31-09, Аз 41-09, Аз 42-09) и Мугунского (Мг 8-09, Мг 21-09) месторождений Иркутского угольного бассейна. На рисунке 5 представлена обзорная карта данного угольного бассейна.



Рисунок 5 – Обзорная карта Иркутского угольного бассейна [4]

**Головинское месторождение** расположено в центральной части Иркутского бассейна, в 170 км северо-западнее города Иркутска и приурочено к водоразделу между падью Маниловской и реки Ноты, вытянутому в северо-восточном направлении. Западной границей месторождения является линия Восточно-Сибирской железной дороги, северной - падь Маниловская, восточной и южной – контур распространения юрских угленосных отложений. Общая площадь месторождения – 300 км<sup>2</sup>.



Угли – каменные. Запасы углей Головинского месторождения составляют 549,6 млн т, в том числе 193,6 млн т категории  $A+B+C_1$  – резерв для строительства разреза и 36 млн т – отнесены в забалансовую группу [4].

**Азейское месторождение** бурых углей расположено по обе стороны Восточно-Сибирской железной дороги около города Тулун. Угленосность выявлена в 1939 году Лившицем И.Л. Запасы углей составляют (в млн т): по «Тулунскому» разрезу по категориям  $A+B+C_1$  – 73,9; «Азейскому» разрезу – 90,0. Кроме того, запасы в разведываемых участках составляют 217,5 млн т угля категорий  $C_1+C_2$  и 21 – забалансовой группы [4].

**Мугунское месторождение** сосредоточено в северо-западной части Иркутского бассейна. Месторождение бурых углей открыто в 1946 году. Северные границы месторождения удалены от железнодорожной станции Будагово на 10 км. С 1993 г. начато освоение месторождения. Запасы месторождения составляют 2224,3 млн т, в том числе по категориям  $A+B+C_1$  – 1710,6,  $C_2$  – 33,0 млн т, забалансовые – 74,7 млн т [4].

## 4.2 Методика проведения исследования

Для выполнения поставленных задач в ходе работы был определен выход гуминовых кислот по ГОСТ 9517-94 и выход бензольного экстракта по ГОСТ 10969-87 для образцов угля юрского периода месторождений Иркутского угольного бассейна. На каждом этапе группового анализа также проводилось определение зольности углей по ГОСТ 11022-95 и влажности по ГОСТ 27314-91.

**Определение выхода бензольного экстракта.** Сущность метода заключается в экстрагировании битума из бурого угля бензолом, отгонки последнего из раствора и высушивании полученного экстракта до постоянной массы.

Экстракционный прибор, состоящий из широкогорлой конической колбы 1 вместимостью 500 мл, обратного шарикового холодильника 5, заканчивающегося для соединения с колбой шлифом (40/42) 4 представлен

на рисунке 6. Мешочек из марли 2 подвешивают с помощью двух проволоочек 3 к отверстиям, расположенным в нижней части обратного холодильника.

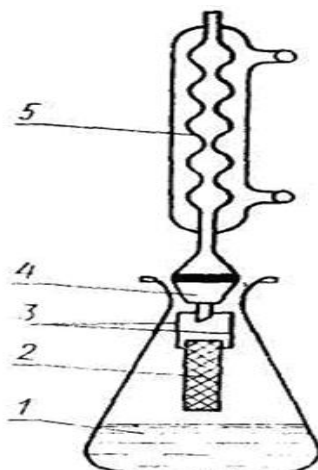


Рисунок 6 – Прибор экстракционный

Из воздушно-сухой лабораторной пробы бурого угля, берут навеску массой 50 г просеивают ее последовательно через сито с размером сторон ячеек 1 и 0,2 мм. Остаток на сите 1 мм доизмельчают в фарфоровой ступке или любым другим способом до размера зерен менее 1 мм и просеивают через те же сита. Если в подготовленной таким образом пробе содержание фракции с размером частиц менее 0,2 мм не превышает 50% от общей массы пробы, оба отсева соединяют вместе. В противном случае проба отбраковывается. Уголь перемешивают в банке шпателем или ложечкой и берут для испытания навеску массой 10 г, взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Одновременно производят определение содержания лабораторной влаги. Лабораторная влага экстрагируемой пробы не должна превышать 20%.

Навеску угля помещают в патрон, сделанный из двух слоев фильтровальной бумаги, сверху навеску покрывают тонким слоем ваты или кружочком фильтровальной бумаги. Выступающие края бумаги загибают.

Патрон с навеской угля помещают в мешочек, который прикрепляют к отверстиям, расположенным в нижней части обратного холодильника. В коническую колбу наливают 150 мл бензола и присоединяют ее к холодильнику.

Колбу с бензолом нагревают на водяной или песочной бане до кипения бензола и поддерживают кипение в течение всего испытания. Пары кипящего бензола конденсируются в холодильнике и, стекая, бензол попадает в патрон с углем. Экстракцию производят в течение 4 ч. Начало экстракции считают с момента падения первой капли конденсата из холодильника.

При попадании угля в раствор экстракта испытание считают недействительным и его повторяют вновь.

Раствор из экстракционной колбы переливают во взвешенную коническую колбу вместимостью 250 мл. Экстракционную колбу дважды ополаскивают бензолом и выливают в коническую колбу.

К конической колбе с раствором подсоединяют холодильник и отгоняют бензол. Для удаления остатков бензола из экстракта колбу помещают в вакуумный сушильный шкаф и сушат при температуре 50-60 °С при остаточном давлении 50-100 мм рт. ст. до постоянной массы. Взвешивания производят с погрешностью не более  $\pm 0,2$  мг.

При отсутствии вакуумного шкафа испарение остатков бензола и сушку экстракта можно производить в сушильном шкафу при температуре 85-90°С.

Если битумы предназначены для дальнейших исследований, то раствор из экстракционной колбы переливают в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, смывая экстракционную колбу дважды бензолом. Круглодонную колбу присоединяют к холодильнику и отгоняют часть бензола. Остаток раствора около 30-40 мл переносят во взвешенную с погрешностью до 0,0002 г фарфоровую чашку, смывая колбу бензолом два-три раза. Далее бензол полностью испаряют на водяной бане. Оставшийся экстракт в чашке сушат до постоянной массы, как указано выше.

Допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений выхода бензольного экстракта (в пересчете на сухую массу угля) не должно превышать величины, приведенной в таблице 6.

Таблица 6 – Допустимые расхождения определения выхода бензольного экстракта

Выход бензольного экстракта, %	Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений, %	
	в одной лаборатории	в разных лабораториях
До 5	0,3	0,5
Св. 5 до 10	0,5	0,7
» 10	1,0	1,5

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает приведенную величину, определение повторяют. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

**Определение выхода гуминовых кислот.** Сущность метода заключается в обработке аналитической пробы топлива щелочным раствором пирофосфата натрия, осаждении гуминовых кислот избытком минеральной кислоты и определении массы полученного осадка.

**Экстракция гуминовых кислот.** Взвешивают навеску пробы массой 1,0 г в пересчете на сухую беззольную массу. Если выход гуминовых кислот ожидается менее 20%, массу навески увеличивают в два раза. Навеску помещают в коническую колбу А вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> щелочного раствора пирофосфата натрия и перемешивают в течении 1 часа с помощью механического встряхивателя.

Суспензию центрифугируют в течение 15 мин при 210 с<sup>-1</sup>. Раствор декантируют, собирая в коническую колбу В вместимостью 1000см<sup>3</sup>. Нерастворившийся остаток промывают двумя порциями 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

Промытый остаток переносят в колбу А, добавляют 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия и нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы А центрифугируют в течение 15 мин. при 210с<sup>-1</sup>. Раствор декантируют и собирают в колбу В. Нерастворившийся остаток промывают двумя порциями

по 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

**Осаждение гуминовых кислот.** Содержание колбы В фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000см<sup>3</sup> и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой 100 см<sup>3</sup> фильтрата и переносят в стакан, затем туда добавляют 60 см<sup>3</sup> соляной кислоты для осаждения гуминовых кислот. Суспензию центрифугируют или фильтруют. После центрифугирования раствор отделяют декантацией и промывают осадок гуминовых кислот водой. Промывание осадка ведут до начала пептизации гуминовых кислот, которую определяют по появлению слабой желтой окраски (образование геля или коллоида). К коллоидному раствору добавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты для дополнительного осаждения гуминовых кислот.

Общий осадок гуминовых кислот фильтруют через беззольный фильтр, предварительно высушенный в сушильном шкафу до постоянной массы при (90±5)°С. Фильтр с осадком гуминовых кислот помещают во взвешенную бюксу, предварительно высушенную в сушильном шкафу до постоянной массы при (90±5)°С. Бюксу с осадком на фильтре сушат при температуре (90±5)°С в течение 1 ч. Бюксу вынимают из сушильного шкафа, охлаждают сначала 5 мин. на воздухе, затем в эксикаторе с соответствующим осушителем и взвешивают. Контрольные высушивания, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разность масс при двух последовательных взвешиваниях будет не более 0,001 г. Учитывая массу бюкса и фильтра, определяют массу осадка.

Высушенный фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный в муфельной печи при температуре (600±25)°С до постоянной массы и взвешенный тигель и озоляют при (600±25)°С в течение 1- 2 ч. Тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе с соответствующим осушителем и взвешивают. Контрольные прокаливания при той же температуре в течение 15 мин, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разность масс при двух

последовательных взвешиваниях не будет превышать 0,001 г. Учитывая массу тигля, определяют массу осадка.

Таблица 7 – Точность метода определения выхода гуминовых кислот

Выход гуминовых кислот	Максимально допустимое расхождение между результатами	
	сходимость	воспроизводимость
До 20%	10% низшего результата	20% низшего результата
Св. 20%	5% низшего результата	10% низшего результата

Разность результатов двух определений, выполненных в разное время в одной и той же лаборатории одним лаборантом при использовании одной и той же аппаратуры из одной и той же аналитической пробы не должна превышать указанную в таблице.

Разность средних результатов двух определений, выполненных в двух разных лабораториях на представительных навесках, взятых из одной и той же пробы после последней стадии ее приготовления, не должна превышать указанную в таблице.

Если расхождение между результатами двух определений превышает значение, приведенное в таблице, проводят третье определение. За результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов в пределах допускаемых расхождений

**Определение выхода остаточного угля.** Сущность метода заключается в высушивании остаточного угля после извлечения гуминовых кислот, промытого двумя порциями по 100 мл раствора NaOH (конц. 5 %), определении его влажности, зольности и пересчете массы остаточного угля и массы навески на сухое беззольное состояние.

Выход остаточного угля на сухое беззольное (daf) состояние в процентах рассчитывается по формуле: 
$$Oy^{daf} = \frac{m_1(100 - W^a - A^a)}{m_0(100 - W_{исх}^a - A_{исх}^a)} * 100\%$$
, где  $m_1$  – масса остаточного угля,  $m_0$  – масса навески,  $W^a$  – влажность остаточного угля,  $A^a$  – зольность остаточного угля,  $W_{исх}^a$  – влажность безбитумного угля,  $A_{исх}^a$  – зольность безбитумного угля.

**Нейтронно-активационный анализ.** Активационный анализ (А.а.) – ядерно-физический метод определения качественного и количественного элементного и изотопного состава вещества. Основан на измерении активности радионуклидов, образующихся в анализируемом образце в результате ядерных реакций (активации) изотопов определяемых элементов с ядерными частицами или высокоэнергетичным  $\gamma$ -излучением.

Идентификация образующихся радионуклидов производится по типу излучения, его энергии, интенсивности, периоду полураспада радионуклидов. Для этого обычно используют гамма-спектрометры и высокоразрешающие полупроводниковые детекторы, реже сцинтилляц. детекторы. Количественный анализ основан на том, что активность образовавшегося радионуклида пропорциональна количеству определяемого элемента в широком диапазоне концентраций. Применяют относительный метод расчёта концентраций с использованием образцов сравнения и безэталоный, или компараторный, метод. Высокая проникающая способность радиоактивного излучения позволяет проводить анализ без разрушения образца; неdestructивный (инструментальный) вариант А. а. с использованием полупроводниковых детекторов, спец. электроники, программного обеспечения и автоматизации – наиболее распространённый и эффективный вариант А. а. Радиохимический (с химич. разделением радионуклидов) вариант А. а. используют в тех случаях, когда инструментальное определение примесей невозможно из-за мешающего влияния радионуклидов основы.

Наиболее распространённый вариант А. а. – нейтронно-активационный анализ (НАА). Для активации используют тепловые и эпитепловые нейтроны ядерного реактора или радиоизотопного источника нейтронов (например,  $\text{Cf}^{252}$ ), а также быстрые нейтроны генератора нейтронов [27]. Высокая плотность потока тепловых нейтронов в ядерном реакторе, высокие сечения активации большинства элементов на тепловых нейтронах, а также высокая проникающая способность нейтронов позволяют одновременно определять

валовое содержание следовых количеств (до  $10^{-12}$  г/г) около 70 элементов в образцах различной массы: от долей миллиграммов до нескольких килограммов [27].

Рассмотрим схему активационного анализа на примере нейтронно-активационного анализа на тепловых нейтронах. Последовательность событий, происходящих в реакциях радиационного захвата ( $n, \gamma$ ) представлена на рисунке 7.

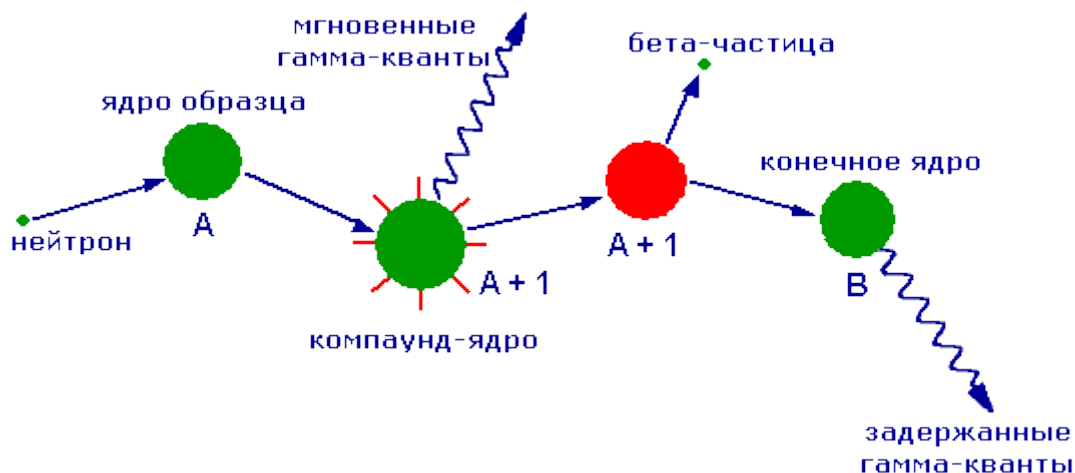


Рисунок 7 – Последовательность событий в реакции радиационного захвата [27]

Результатом неупругого взаимодействия теплового нейтрона с ядром образца является образование компаунд-ядра в возбужденном состоянии, энергия возбуждения определяется энергией связи нейтрона в ядре. Компаунд-ядро быстро сбрасывает свою энергию возбуждения и переходит в основное состояние, излучая один или несколько характеристических мгновенных гамма-квантов. Во многих случаях это ядро бета-радиоактивно и тоже распадается с характеристической постоянной распада. Более того, часто бета-распад идет на возбужденные состояния конечного ядра, которые в свою очередь сбрасывают энергию возбуждения испуская характеристические гамма-кванты (задержанные).



#### 4.3 Результаты исследования и их обсуждение

Результаты работы представлены в таблицах 8, 9, 12-15 и на рисунках 8-10. Кроме того, в приложении Б для примера приведены таблицы Б.1-9 с результатами расчетов всех основных этапов группового анализа для некоторых исследованных проб угля.

##### 4.3.1 Обсуждение результатов технического и группового анализа

Таблица 8 – Влажность и зольность исходных проб углей

Номер пробы	Зольность $A^d$ , %	Влажность $W^a_{cp}$ , %
Мг 8-09	2,5	10,1
Мг 21-09	8,0	9,6
Аз-19-09	11,9	7,7
Аз 27-09	8,0	8,8
Аз-29-09	9,6	6,7
Аз-31-09	5,2	7,4
Аз 41-09	15,3	8,6
Аз 42-09	9,9	7,4
Гол 6-09	17,1	6,3
Гол 8-09	12,4	5,8
Гол 10-09	8,6	6,4
Гол 12-09	13,7	5,7

По содержанию аналитической влаги бурые угли делятся согласно Аронову С.Г. и Нестеренко Л.Л. [8] на следующие марки: Землистые угли ( $W^a = 12,2-25,4$  %); плотные матовые угли ( $W^a = 6,0-10,0$  %); плотные полублестящие угли ( $W^a = 5,0-8,0$  %). Влажность исследованных проб угля находится в интервале 10,1-5,7 %. Исходя из полученных данных, уголь проб Гол 8-09 и Гол 12-09 относится к марке плотных полублестящих углей, все остальные пробы можно отнести либо к этой же марке, либо к плотным матовым углям.

Зольность твердых горючих ископаемых позволяет судить о содержании в них минеральных веществ, являющихся балластом, который уменьшает горючую массу и уменьшает тепловой эффект. Согласно полученным данным зольность углей находится в пределах от 2,5 до 17,1 %. Уголь, исследованных проб можно отнести к мало- и среднезольному [8].

В таблице 9 приведены данные о групповом составе проб угля, согласно результатам группового анализа.

Таблица 9 – Сводная таблица группового состава угля, % daf.

Номер пробы	Средний выход битумов $B_{cp}^{daf}$ , %	Выход гуминовых кислот $(HA)_t^{daf}$ , %	Выход остаточного угля $OY^{daf}$ , %
Мг 8-09	0,3	15,1	82,6
Мг 21-09	0,8	29,0	68,1
Аз-19-09	0,6	43,4	49,1
Аз 27-09	0,4	10,6	82,5
Аз-29-09	0,3	38,7	57,4
Аз-31-09	0,3	38,2	56,6
Аз 41-09	1,6	22,3	70,7
Аз 42-09	2,17	59,3	36,8
Гол 6-09	0,74	0,4	96,4
Гол 8-09	0,68	0,01	97,8
Гол 10-09	0,72	0,03	98,1
Гол 12-09	0,65	0,1	96,8

На рисунках 8, 9 и 10 в виде диаграмм представлен групповой состав проб угля Мг 21-09, Аз 42-09 и Гол 6-09.

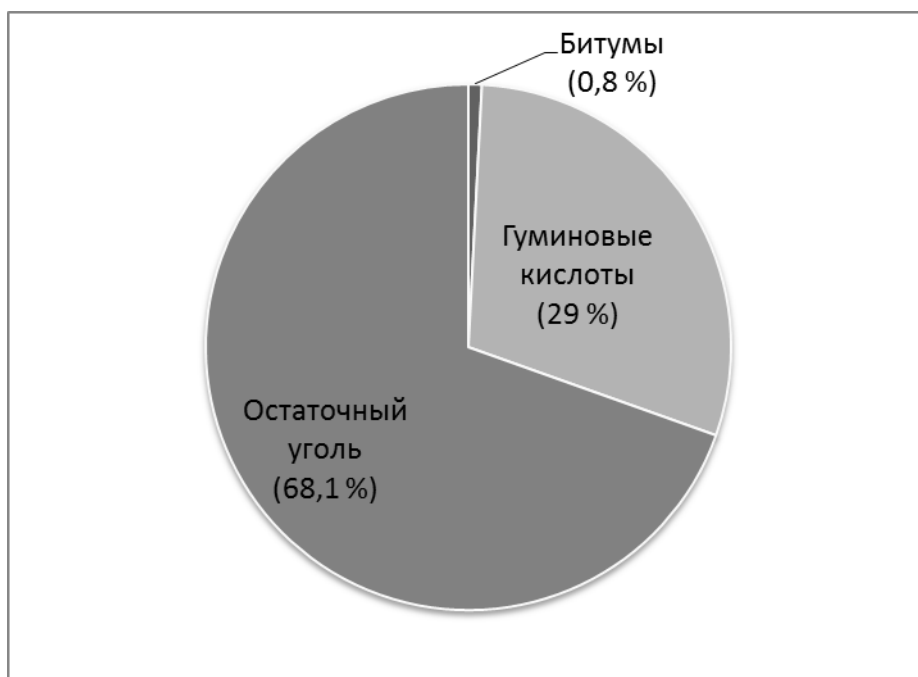


Рисунок 8 – Групповой состав пробы Мг 21-09



Рисунок 9 – Групповой состав пробы Аз 42-09

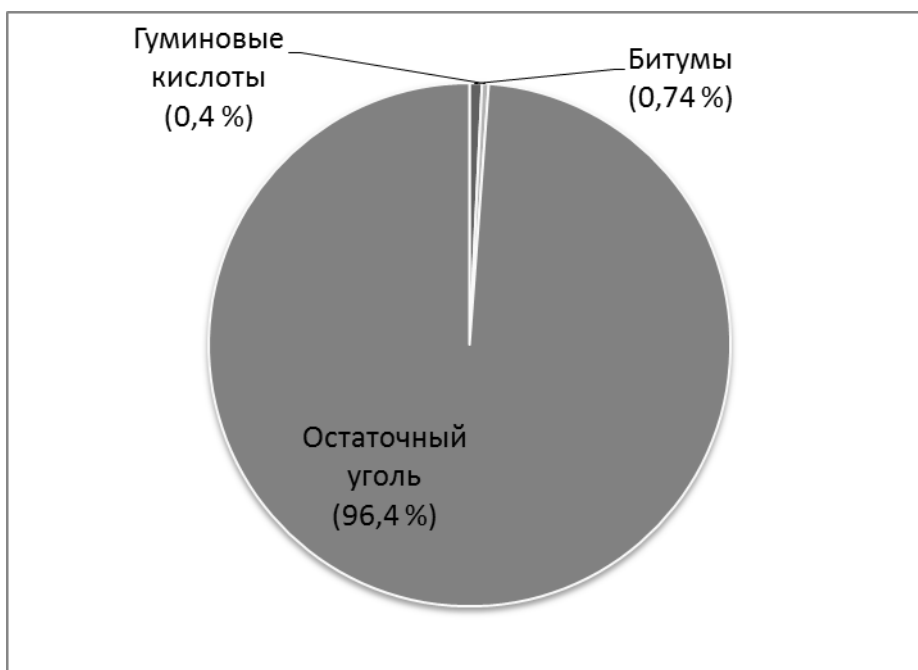


Рисунок 10 – Групповой состав пробы Гол 6-09

Согласно ГОСТ 10969-74 оценка углей как сырья для извлечения буроугольного воска производится по выходу бензольного экстракта (битума). Угли, используемые для производства буроугольного воска должны удовлетворять следующим параметрам: зольность ( $A^d$ ) не более 32 %, влажность ( $W^a$ ) не выше 55-58 %, средний выход битума ( $B^d$ ) не менее 6 % [28].

Из данных таблицы 9 можно сделать вывод, что угли непригодны для использования в качестве сырья для извлечения буроугольного воска, так как значения выхода битумов для исследованных проб лежат в интервале от 0,3 до 2,17.

Согласно полученным данным (таблица 9) значения выхода общих гуминовых кислот для проб углей юрского периода Иркутского бассейна лежат в очень широких пределах 0,01-59,3%. Содержание незначительных количеств гуминовых кислот в пробах каменного угля Головинского месторождения свидетельствует о том, что они являются окисленными.

Для промышленного получения гуминовых стимуляторов роста и других гуминовых препаратов выход гуминовых кислот должен составлять не менее 30 % при однократном извлечении [28]. Для этого направления промышленного использования подходит уголь некоторых проб Азейского месторождения Аз 42-09, Аз-29-09, Аз-31-09, Аз-19-09.

В таблице 10 представлены критерии оценки пригодности углей для получения углещелочных реагентов (УЩР).

Таблица 10 – Критерии оценки пригодности углей для производства УЩР [28]

Критерии	Обозначение	Предпочтительные значения
Гуминовые кислоты общего сухого топлива	$(\text{HA})^d_t, \%$	$\geq 35$
Зола сухого топлива	$A^d, \%$	$\leq 25$

Таким образом, можно сделать вывод, что для производства УЩР также подходят угли проб Аз 42-09, Аз-29-09, Аз-31-09, Аз-19-09.

В соответствии с мировыми стандартами зольность углей, используемых в промышленной энергетике не должна превышать 15 % [28]. В связи с этим для использования в качестве энергетического топлива пригодны угли всех проб, кроме пробы Гол 6-09, так как его зольность составляет 17,1 %. Для использования в коммунально-бытовом секторе зольность углей не должна превышать 8 % [28]. Для использования в качестве топлива коммунально-бытового назначения пригодны пробы Аз-31-09, Аз 27-09, Мг 21-09 и Мг 8-09, так как их зольность составляет 2,5-8 %.

Для производства угольных брикетов без применения связующего пригодны угли со значением зольности не выше 19,9 % [28], следовательно для использования по данному направлению пригодны угли всех проб.

В таблице 11 приведены требования к бурым углям для некоторых технологических направлений использования.

Таблица 11 – Примеры оценки возможностей технологического использования бурых углей [28]

Вид технологического использования	Технологические показатели	
	$A^d$ , %	$Q_i^f$ , МДж/кг
Высокотемпературное буроугольное коксование	<10	-
Газификация брикетов под давлением	$\leq 19,9$	-
Газификация в куске	$\leq 29,9$	-
Сжигание в топке с колосниковой решеткой	$\leq 29,9$	$\geq 8$
Сжигание в пылеугольной топке	<39,9	$\geq 8$
Сжигание в кипящем слое	$\leq 70$	$\geq 8$

Показатель низшей теплотворной способности ( $Q_i^f$ ) для углей Иркутского угольного бассейна: 16-18 МДж/кг для бурых углей Азейского и Мугунского месторождений и 32-33,8 МДж/кг для каменного угля Головинского месторождения [4].

На основании данных полученных по результатам исследования проб и данных таблицы 11 можно сказать, что угли всех проб, кроме Гол 6-09, Гол 8-09, Гол 12-09, Аз-19-09, Аз 41-09 могут быть использованы во всех технологических процессах, приведенных в таблице. Угли указанных проб имеют слишком большую зольность для использования в качестве сырья высокотемпературного буроугольного коксования, однако могут использоваться во всех остальных процессах.

#### 4.3.2 Обсуждение результатов нейтронно-активационного анализа

**Редкоземельные элементы.** В таблице 12 приведено содержание редких элементов-примесей в углях Иркутского бассейна. Эти данные, часть из которых была опубликована ранее в [29] получены в результате проведения нейтронно-активационного анализа на учебно-исследовательском ядерном реакторе ИРТ-1000 НИИ ЯФ при ТПУ.

В таблице 12 полужирным шрифтом выделены концентрации элементов превышающие кларк для осадочных пород, цветом – превышающие промышленно значимые содержания.

Таблица 12 – Элементный состав углей юрского периода Иркутского бассейна

Код пробы	A <sup>d</sup>	Содержание элементов в пробах угля, г/т											
		Sc	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Th	U
Аз-19-09	11,1	<b>11,2</b>	21,9	<b>39,9</b>	20,2	4,73	<b>1,1</b>	<b>0,83</b>	<b>2,74</b>	0,42	1,5	3,7	1,3
Аз-27-09	8,3	<b>19,6</b>	8,5	16,4	2,1	2,8	0,8	<b>0,8</b>	<b>2,5</b>	0,4	1,9	3,9	1,4
Аз-29-09	9,9	<b>13,3</b>	<b>34,5</b>	<b>60,0</b>	27,7	5,5	<b>1,3</b>	<b>0,9</b>	<b>2,4</b>	0,3	<b>7,6</b>	<b>16,0</b>	<b>3,5</b>
Аз-31-09	6,6	<b>14,3</b>	13,9	25,9	10,1	3,0	0,8	<b>0,7</b>	<b>2,4</b>	0,3	<b>6,6</b>	<b>12,7</b>	<b>3,8</b>
Аз-41-09	14,3	<b>41,5</b>	<b>81,9</b>	<b>137</b>	<b>69,4</b>	<b>12,5</b>	<b>3,1</b>	<b>2,1</b>	<b>5,3</b>	<b>0,7</b>	3,4	<b>15,7</b>	2,6
Аз 42-09	9,9	<b>40,6</b>	<b>57,7</b>	<b>99,1</b>	36,3	<b>10,42</b>	<b>2,6</b>	<b>2,16</b>	<b>5,40</b>	<b>0,81</b>	2,1	<b>10,2</b>	2,35
Мг 8-09	2,5	0,23	1,5	4,0	1,3	0,24	0,03	0,04	0,11	0,01	0,06	0,22	0,12
Мг 21-09	8,0	2,9	5,2	14,4	7,0	1,8	0,29	0,34	1,3	0,20	0,96	3,0	1,1
Гол 6-09	17,1	2,5	15,3	<b>36,8</b>	16,1	4,02	0,40	0,57	<b>1,94</b>	0,27	1,6	5,6	3,14
Гол 8-09	12,4	2,2	7,4	17,9	5,7	1,62	0,28	0,24	1,22	0,17	0,68	2,1	1,41
Гол 10-09	8,6	1,4	7,7	20,0	7,6	2,21	0,16	0,34	<b>1,65</b>	0,22	0,67	2,5	1,64
Гол 12-09	13,7	2,2	13,0	<b>31,0</b>	11,9	3,15	0,32	0,42	<b>1,85</b>	0,25	1,6	2,6	1,66
Кларк для осадочных пород [30]		9,6	32	52	41,5	5,5	0,94	0,69	2,0	0,44	3,9	7,7	3,4
Минимальное промышленно-значимое содержание [31]		10	150	30	-	-	-	-	1,5	-	5	-	200

Примечание: A<sup>d</sup> – зольность сухой массы угля, %.

Концентрации Sc, и Yb превышающие значение кларка и промышленно-значимое содержания обнаружены во всех пробах Азейского месторождения, кроме того в этих пробах обнаружено превышение кларка по Tb. Также превышение промышленно значимых концентраций для Yb обнаружены в пробах Головинского месторождения. Концентрации La превышающие кларк выявлены в пробах Аз 29-09, 41-09 и 42-09. Превышение кларка по Nd обнаружено лишь в пробе Аз-41-09. Превышения

кларка Sm и Lu наблюдаются в пробах Аз 41-09 и 42-09. Концентрации Eu, превышающие кларк, содержатся в пробах Азейского месторождения. Концентрации Се превышающие кларк и промышленно-значимые значения обнаружены во всех пробах Азейского месторождения, кроме Аз 27-09 и 31-09, а также в 2 пробах Головинского Гол 6-09 и 12-09. Концентрация Hf в пробах Аз-29-09 Аз-31-09 превышает кларк и промышленно-значимое содержание, в этих же пробах содержится U и Th в концентрациях превышающих кларк, кроме того концентрации Th превышающие кларковые значения содержатся в пробах Аз 41-09 и 42-09.

В пробах Мугунского месторождения не выявлены превышения кларков или промышленно-значимых содержаний ценных элементов-примесей.

Для проб угля Азейского месторождения был также определен средний выход отдельных редкоземельных элементов и циркония во фракции группового состава. Данные представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Средний выход редкоземельных элементов и циркония во фракции группового состава углей Азейского месторождения

Групповой состав угля	Выход фракций	Выход элементов во фракции, %					
		La	Ce	Yb	Y	Sc	Zr
Исходный уголь	100	100	100	100	100	100	100
Битум	0,31	2,4	<0,1	0,3	2,6	<0,1	5,5
Гуминовые кислоты	40,1	33,5	38,9	26,1	43,2	37,1	47,5
Остаточный уголь	59,5	64,1	69,1	73,6	54,2	62,6	47,0

Основная масса элементов, представленных в таблице 13, сконцентрирована во фракции остаточного угля. Это может свидетельствовать о том, что в угле Азейского месторождения данные элементы, по большей части, находятся в минеральной форме.

Содержание элементов, представленных в таблице 13, во фракции гуминовых кислот составляет от 26,1 % до 47,5 %. Это свидетельствует о связи представленных элементов с органическим веществом.

Особенности форм нахождения редких элементов в углях Азейского месторождения необходимо учитывать при разработке технологий комплексной переработки углей и золошлаков этого месторождения.

**Токсичные элементы-примеси.** В число токсичных элементов-примесей, характерных для углей, входят As, Se, Cr, Sb, Pb, U, Th [32].

С помощью нейтронно-активационного анализа были исследованы пробы угля и золы Азейского месторождения. Данные о среднем содержании токсичных элементов-примесей и аномальные концентрации в некоторых пробах, представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Среднее содержание токсичных элементов-примесей в углях и золе Азейского месторождения, г/т

Уголь							
Элементы-примеси	As	Se	Cr	Sb	Pb	U	Th
Среднее содержание	2,7	<1	<b>48,4</b>	0,50	<b>11,0</b>	1,30	2,57
Аномальные концентрации	7,5	<b>1,1</b>	<b>75,2</b>	<b>2,89</b>	<b>14,7</b>	<b>4,74</b>	<b>14,9</b>
Кларк для бурых углей [19]	7,6	1,0	15	0,84	6,8	2,9	3,3
Зола угля							
Элементы-примеси	As	Se	Cr	Sb	Pb	U	Th
Среднее содержание	20,5	<b>11,2</b>	<b>393,5</b>	<b>6,42</b>	<b>126,3</b>	<b>27,4</b>	<b>79,2</b>
Аномальные концентрации	<b>63,1</b>	<b>15,4</b>	<b>1066,8</b>	<b>16,0</b>	<b>145,6</b>	<b>133,6</b>	<b>188,8</b>
Кларк для золы угля	48	7,6	82	5,0	39	16	19
ПДК для углей [33]	300	1000	100	6	50	-	-

Сравнивая данные, полученные в ходе исследования проб угля Азейского месторождения с кларком для бурых углей, можно увидеть, что среднее содержание As, Se, Sb, U и Th в углях не превышает или ниже значений кларка. Среднее содержание Cr, Pb серьезно превышает значения кларка. В ряде проб угля Азейского месторождения наблюдаются аномальные концентрации токсичных элементов-примесей (Cr, Sb, Pb, U, Th) значительно превышающие кларк.

Среднее содержание токсичных элементов-примесей в золе углей, кроме As превышают значения зольных кларков. В некоторых из исследованных проб золы содержатся аномальные концентрации всех токсичных элементов-примесей превышающие значения кларков во много раз. ПДК превышены в пробах золы для Cr, Sb и Pb



Уголь Азейского месторождения может представлять серьезную экологическую опасность при неправильном режиме переработки. Для снижения угрозы окружающей среде при переработке и использовании углей данного месторождения в качестве топлива (особенно в процессе сжигания) необходимо тщательно подбирать защитные меры.

В таблице 15 приведены концентрации токсичных элементов-примесей в пробах углей Мугунского и Головинского месторождений.

Таблица 15 – Содержание токсичных элементов-примесей в пробах углей Мугунского и Головинского месторождений, г/т

Код пробы	Токсичные элементы-примеси				
	As	Cr	Sb	U	Th
Мг 8-09	0,39	5,8	0,08	0,12	0,22
Мг 21-09	0,87	12,1	0,16	1,1	3,0
Гол 6-09	0,8	14,1	0,68	<b>3,14</b>	<b>5,6</b>
Гол 8-09	0,0	9,9	0,29	1,41	2,1
Гол 10-09	0,0	<b>16,9</b>	0,66	1,64	2,5
Гол 12-09	0,3	<b>18,8</b>	0,56	1,66	2,6
Кларк для бурых углей [19]	7,6	15	0,84	2,9	3,3
ПДК для углей [33]	300	100	6	-	-

Содержание хрома в пробах Гол 10-09 и 12-09 превышает значение буроугольного кларка, в пробе Гол 6-09 превышены значения кларков урана и тория. В остальных пробах содержание всех элементов не превышает кларк для бурых углей. Также ни в одной пробе не обнаружено концентраций токсичных элементов-примесей превышающих ПДК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения группового и технического анализа были получены следующие данные: влажность исследованных проб угля находится в интервале 10,1-5,7 %, зольность углей находится в пределах от 2,5 до 17,1 %, выход битумов составил 0,3-2,17 %, выход общих гуминовых 0,01-59,3%.

Угли непригодны для использования в качестве сырья для извлечения буроугольного воска, так как значения выхода битумов слишком малы.

Для промышленного получения гуминовых стимуляторов роста, УЩР и других гуминовых препаратов подходит уголь проб Азейского месторождения Аз 42-09, Аз-29-09, Аз-31-09, Аз-19-09.

Для использования в промышленной энергетике пригодны угли всех проб, кроме пробы Гол 6-09. Для использования в качестве коммунально-бытового топлива пригодны пробы Аз-31-09, Аз 27-09, Мг 21-09 и Мг 8-09.

Для производства угольных брикетов без применения связующего, высокотемпературного буроугольного коксования, получения брикетов для газификации под давлением, газификации в куске, сжигания в топке с колосниковой решеткой, пылеугольной топке и кипящем слое пригодны угли всех проб, кроме Гол 6-09, Гол 8-09, Гол 12-09, Аз-19-09, Аз 41-09. Они могут использоваться во всех процессах, высокотемпературного буроугольного коксования.

Обнаружены концентрации элементов-примесей превышающие промышленно-значимые содержания: Sc во всех пробах Азейского месторождения; Се в пробах Аз 19-09, 29-09, 41-09, 42-09 , Гол 6-09, 12-09; Yb обнаружены во всех пробах Азейского месторождения, также в пробах Гол-6-09, 10-09, 12-09; Hf в пробах Аз-29-09 Аз-31-09. Концентрации превышающие кларк: La в пробах Аз 29-09, 41-09 и 42-09; Nd в пробе Аз-41-09; Sm и Lu в пробах Аз 41-09 и 42-09; Eu в пробах Аз 19-09, 29-09, 41-09, 42-09. U и Th в пробах Аз 31-09, 29-09. Кроме того концентрации Th превышающие кларковые значения содержатся в пробах Аз 41-09 и 42-09.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА

1. «Исследование бурых углей Азейского месторождения» // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Том II / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 304-305 С.
2. «Исследование содержания токсичных элементов-примесей в углях и золах Азейского месторождения» // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Том II / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018.

# Исследование углей юрского периода Jurassic coal analysis

## Введение Introduction

### Групповой состав бурых углей Brown coal group composition


Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Вымятнин Евгений Константинович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ	Маслов Станислав Григорьевич	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н.		30.05.18

## **Introduction**

Fossil coal is known since ancient times. It was mining in ancient Greece and China, where it served as fuel. The main coal deposits were known by the beginning of the XIX century [1]. It was the time of Russian coal industry active development. During the 19th and beginning of the 20th century, coal was the main source of chemical raw materials and energy. By the middle of the twentieth century it was replaced by oil. Interest in coal as a source of fuel and chemical raw materials has increased again, thanks to its favorable price and extensive reserves.

There are four types of fossil coal [2]: brown coal (lignite), bituminous coal, anthracite, graphite. This classification is based on coal rank and its specific hydrogen content. The main external difference between brown coal and bituminous coal is its color and the color of the line left on the porcelain plate, which, as the name implies, is brown. The line left by bituminous coal and anthracite is always black. The most significant difference between brown coal and bituminous coal is the presence of a fairly significant amount of humic acids, a smaller specific amount of carbon, and a much higher content of bituminous volatile substances [2]. For that very reason brown coal is easier to ignite, leaves more ash, smokes more and emits a characteristic smell.

At the end of 2016 Russian proved coal reserves are [3]: total – 160364 million tonnes, bituminous coal and anthracite – 69634 million tonnes, brown coal – 90730 million tonnes. 95% of the explored and unexplored reserves are in the Asian part of Russia.

The main reserves of brown coal lie at shallow depths of up to 500 meters in layers. The average thickness of the layer is 10-60 meters, but there are also deposits of 100-200 meters thick [4]. It is believed that it is efficient and safe to extract, and therefore cheaper than bituminous coal. The brown coal mining is carried out almost always in the open quarries and cuts. By the output of brown coal, Russia ranks second in the world. In 2017, the production of brown coal amounted to 75.6 million tonnes [3].

## **2 BROWN COAL GROUP COMPOSITION**

Group analysis is based on the separation of coals into groups of substances by solubility in various liquids. These liquids are solvents, they must meet certain requirements [11]: 1) solvents should only extract substances that are close in chemical nature to each other; 2) each solvent must provide the most complete recovery of the target substance or group of substances.

Water and various organic substances (toluene, benzene, ethyl alcohol, pyridine, etc.), solutions of acids and alkalis are used as solvents and chemical reagents in the coal group analysis [12].

Group analysis procedure consists in the sequential processing of coal by chemical reagents or solvents and the subsequent determination of the mass of the substance that passed into the solution. Since each of the isolated groups is in most cases a complex mixture of compounds, in the future, if necessary, each of them is divided into narrower fractions by extraction using selective solvents, chromatography, gel chromatography and other techniques.

Coal separation into its constituent parts by group analysis is used to convert part of the organic mass into a soluble state, since even complex mixtures solutions are easy to research comprehensively. In addition to purely scientific purposes, group analysis is used to investigate the chemical composition of peat and coals, to study the technological features of fuels and to evaluate them as raw materials for extraction production. This is due to the fact that the principle of separation by solubility lies at the basis of coals industrial processing for earth wax, coal-alkali reagents and humic fertilizers production.

There are a lot of group analysis techniques, different for different fuel types in accordance with their composition and properties. The group analysis of brown coals has greatest importance, since a significant part of the brown coal organic mass can be transferred to a soluble state, and the extracts obtained thereby have practical application. The most common technique of brown coal group analysis consists of two stages [8].

The first stage is the treatment of coal with organic solvents. A mixture of substances extracted from coal by organic solvents is called bitumen. Basically, bitumens consist of saturated and unsaturated hydrocarbons of cyclic and aliphatic structure, as well as acids, ethers and alcohols. The second step is the treatment of the residue after extraction of bitumen by aqueous solutions of alkalis. The mixture of higher plants biochemical transformation acidic substances extracted from coals by aqueous solutions of alkalis is called humic acids. All that remains after the recovery of bitumen and humic acids is called residual coal. Below, for example, a slightly modified scheme of brown coal group analysis by the method of V. Schneider is presented.

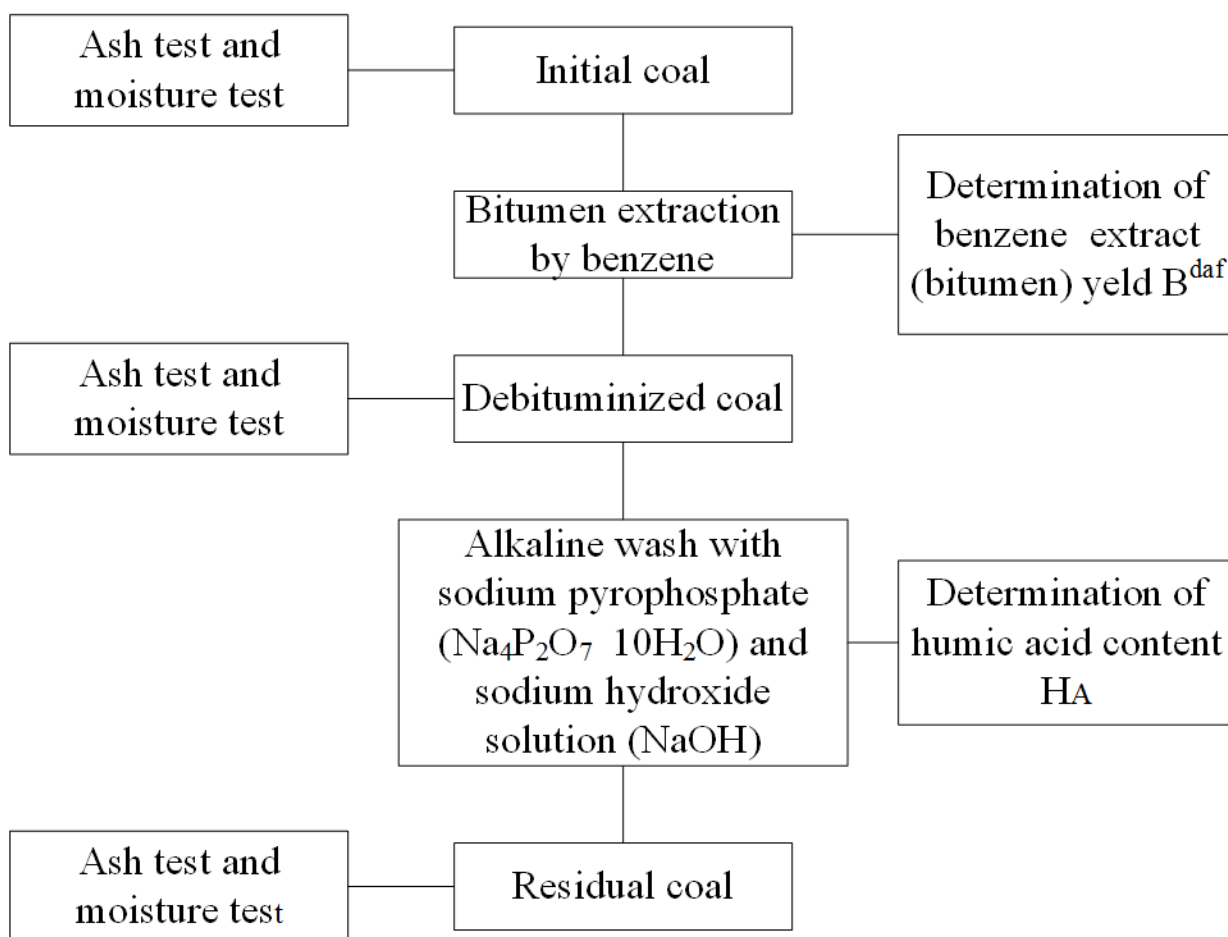


Figure 1 – Scheme of brown coal group analysis by the method of V. Schneider [8]

## 1.1 Bitumens

Bitumen is the general name for solid and liquid organic substances or products of their processing, soluble in organic solvents (alcohol benzene, chloroform, carbon disulfide, etc.) and consisting of hydrocarbons, and often of their oxygen, sulfuric and nitrogenous derivatives [9]. In industry, the word bitumen is usually refers to a viscous or solid varieties of bitumen. There are natural and artificial bitumens. In a genetic way, natural bitumen represents the constituent parts of caustobioliths, sedimentary rocks and soils. Among the caustobioliths there are bitumens of sapropelites, humites (shale, coal, peat) and oil bitumen.

The brown coal bitumen is divided into bitumen A extracted by cold or boiling organic solvents, bitumen B recovered by organic solvents under pressure at elevated temperature (usually above 200 ° C) and bitumen C, which is extracted by organic solvents from fuel released from bitumen A and treated then by sulfuric or hydrochloric acid [12].

The main components of brown coal bitumen are resin and wax [13]. The first consists of aliphatic high-molecular acids and alcohols, esters of these acids and alcohols and a nonsaponifiable hydrocarbon fraction. The resin part consists of hydrocarbons and hydroxy compounds. Hydrocarbons are represented by aromatic, unsaturated cyclic compounds and partly by methane hydrocarbons.

Brown coal bitumen contains up to 20% of high-molecular acids (melting point 75-90 ° C), about 60% of esters of high-molecular alcohols and acids and 3-5% of wax alcohols. The unsaponifiable part, which is approximately 10% of bitumen, contains hydrocarbon and ketones. Brown coal bitumen resin content is 10-15%. Resins contain abietic acid, betulin and other compounds [13].

The various substances in the bitumen composition have an unequal solubility in organic solvents. Gasoline dissolves the wax components of bitumen and predominantly the hydrocarbon part of the resin. Benzene additionally extracts aromatic, including oxidized, part of the resins [14]. Dichloroethane and alcohol-benzene dissolve even more cyclic, oxidized high-molecular compounds



containing nitrogen and sulfur [14]. Table 2 gives data on yields and quality of bitumens obtained by extraction of brown coal with various solvents.

Table 2 – Solvent nature influence on brown coal bitumen yields and quality [13]

Solvent	Bitumen yield per organic matter, %	Bitumen extracted (by max analytic content),%	Content		Acid index	Drop point, °C
			wax, %	resin, %		
Acetone	9.7	43.8	30.2	69.8	55.1	149
Gasoline	9.8	44.2	90.3	9.7	21.1	86.4
Dichloroethane	14.5	64.9	76.4	23.6	31.1	87.8
Alcohol-benzene	20.0	89.3	68.3	31.7	41.3	88.8

The researchers use a wide variety of solvents for the extraction of bitumen, as well as those listed above.

Periodically operating extractors combined in batteries are mainly used for bitumen extraction from solid fuel. Extraction of lignite is produced by benzene or alcohol-benzene. The bitumen yield in the amount of 7-10% is the lower limit, which allows their cost-effective extraction [12]. The process of obtaining bitumen from brown coal includes [14]: coal preparation for extraction; extraction with an organic solvent; distilling off the solvent bulk from the extract; disposal of solvent and water; alloying and casting into molds.

The speed and recovery rate of bitumen extraction depends on the solvent composition, the coal nature, its moisture and the pieces size, the temperature and pressure of the process. Stadnikov proved that with the fuel age increasing, the yield of bitumens A and B decreases, and the amount of bitumen C increases. Table 3 shows the properties of bitumens obtained from fuels of different degrees of metamorphism.

Table 3 – Bitumen properties depending on the geochemical age of the fuel [13]

Fuel type	Melting point, °C	Elementary composition (per organic matter), wt. %			Acid index	Saponification ratio	Iodine index
		C	H	O+N			
Peat	70-110	70-72	6-10	18-24	35-80	60-200	15-30
Brown coal	70-80	77-80	9-12	8-14	10-70	40-260	15-40
Bituminous coal	80-100	80-85	6-9	6-14	Up to 40	Up to 40	Nearly 100

The data presented in the table shows that compared to bitumens of peat and bituminous coal, brown coal bitumen contains more hydrogen. In terms of the amount of oxygen and nitrogen, brown coal occupies an intermediate position. In bitumens from the peat stage to coal, the oxygen content decreases, this is indicated by the values of the saponification ratio. The content of unsaturated compounds increases from peat to coal, as evidenced by the increase in the values of iodine index. These changes are a complex of parallel reactions of anhydriation, decarboxylation, dehydration, and dehydrogenation, which take place during fuel metamorphism.

Reducing the tar content of bitumen (which is up to 40% in wet brown coal bitumen, in peat bitumen 50% or more [15]) can be achieved by distilling bitumen under mild conditions (for example, under vacuum with the superheated steam) or by refining de-tarred bitumen by treating them with  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  and other oxidants [9]. Distillation of bitumen leads to significant losses of waxes. Resinous compounds (oxygen-containing and unsaturated) are easily oxidized when processing bitumens with strong oxidants. Significant amounts of higher carboxylic acids formed and it limits the possibility of using wax for some industries.

The appearance and properties of bitumens differs sharply and are based on extraction conditions [14]. Soxhlet extractor extraction conditions are severe while in the metal extractor the extraction conditions are much softer.

The temperature of the solvent interacting with the coal in the extractor cartridge is relatively small, however, bitumen (extract) entering the flask undergoes continuous, many-hour boiling (at the boiling point of the solvent). This affects the rate of destruction, and also leads to changes in the physical properties of the compounds that make up the bitumen.

Figure 2 shows a technological scheme for brown coal bitumen extraction by alcohol-benzene mixture. Coal is fed into the hopper 1 by the conveyor and from there to the extractor 2, where the alcohol-benzene mixture also enters. The forming extract is taken to the evaporator 3 to distill off the solvent, the vapors of

which heat the extractor casing and partially condense. Uncondensed solvent vapors enter the refrigerator 4. Condensate flows down into the settler 5. The bitumen from the evaporator is poured into the bath 6. Condensate - mixture of benzene and watered alcohol fed to the heat exchanger 7 and then preheated watered alcohol fed into the distillation column 8. Alcohol vapors enter the refrigerator 9. Condensed alcohol goes to collecting vessels 10-11. After distilling off the solvent, coal is discharged into the hopper 12.

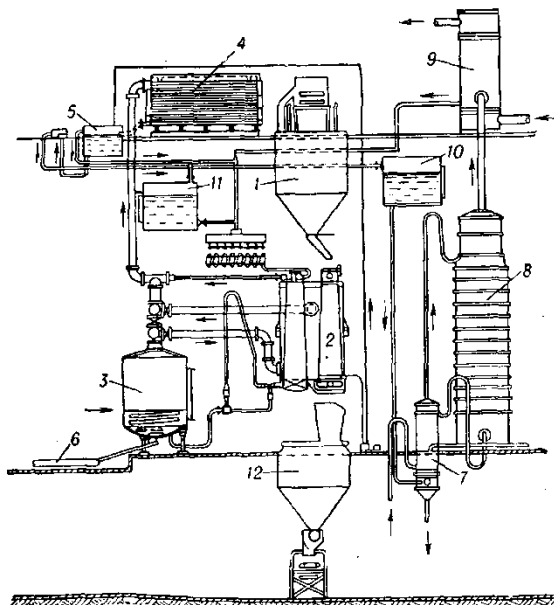


Figure 2 – Technological scheme of brown coal bitumen extraction by alcohol-benzene mixture [12]

The most valuable of the extracted products is montan (earth) wax. Due to its chemical resistance, high melting point and gloss, montan wax is used in precision casting for the production of wax printing compositions, in the manufacture of electrical insulating materials, soaps, adhesives and emulsions, lubricants, varnishes and paints. In addition, it can be successfully used as raw material for organic synthesis [14]. Bitumen is also widely used in the leather, paper, textile industries.

After extraction of bitumen, brown coal is called extracted. It is used in agriculture as growth stimulants and fertilizers, as fuel and in other fields [14].

## 1.2 Humic substances

Brown coal contains large amounts of humic substances - up to 70% on a dry ash-free mass [16]. Due to a number of specific properties and a multifunctional composition, humic substances can be used in various fields. Currently, humic substances are most commonly used to create [13,16]: agricultural biostimulators for both cattle and plants; materials for land reclamation and complex humic fertilizers; materials with sorption and ion-exchange properties that can be used as wastewater metal sorbents, for radioactive waters decontamination, for metals extraction from poor ores, it is possible to create a very wide class of new highly active, inexpensive ion exchangers; regulators of the rheological properties of aqueous solutions and suspensions (in the development of wells, the manufacture of ceramics, the creation of water-coal fuel); dyes for various materials (cardboard, wood, paper); reagents for the production of batteries; defoamers; raw molding mixtures and mixtures for foundry production; compositions for road pavement, roofing and composite materials; compositions for liquid lubricants and grease; cosmetics and pharmaceuticals; various paints, including printing paints, and industrial coatings.

Humic substances are insoluble humin and products extracted by aqueous alkalis solutions from peat, soil and coals [17]. Humic substances are naturally occurring amorphous formations of an unidentified structure. They are formed during the decomposition of plant material. They have a light to dark brown color. They are insoluble in benzene and show a pronounced affinity for water.

In accordance with the generally accepted classification humic substances of coal and peat are divided into groups according to their solubility [17]. When peats and coals react with alkali (NaOH), the sodium salts of humic substances - humates - enter the solution. In soil science terms the insoluble residue is called humine, and in coal chemistry terms it is called residual coal (or peat). If the solution is acidified, the precipitate will appear in the form of brown flakes - humic acids (HA). The remaining humic substances soluble in water and weak acids are called fulvic acids (FA). That part of humic acids that dissolves in ethyl

alcohol is called hyalomelanic acids. Fulvic acids and humic acids altogether are called humus acids.

Different points of view on the humic substances origin were combined into four groups by V. E. Rakovski [13]. The first group of researchers considers humic substances as products of lignin transformation. The greatest contribution to the development of this theory was made by Stadnikov, who created humic substances from lignin under laboratory conditions. Along with lignin proteins were included in the humic substances formation scheme. The proposed hypotheses were refuted according to balance experiments data and using fine methods of humic substances fractionation. Humic acids are formed in a larger amount than originally there was lignite, in addition they are formed from plants those that do not contain lignin.

Researchers of the second group pay special attention to the role of aromatic substances, such as phenols and tannins, in humic acids formation. In its core, humic acids contain aromatics of varying degree of condensation. Humic acids formation schemes according to this theory were investigated by Komissarov, Kononova, Loginov and Dragunov [13].

The third group of researchers assign a key role in the humic acids formation to the carbohydrate complex, suggesting that carbohydrates are only a material, and do not participate directly in the humic acid formation.

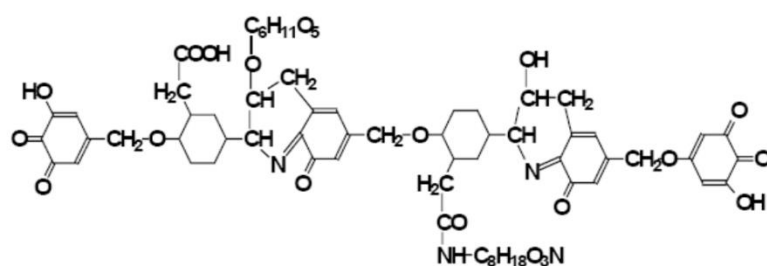


Figure 3 – The soil humic acid molecule structure according to Dragunov [13]

First, in a living plant cyclic compounds – protohumines are formed, influenced by its enzymes. The second stage begins after the plant death and occurs under the influence of microorganisms. At this stage, monomers of aromatic

structures are formed from protohumines. Then they condense and, ultimately, form macromolecules of humic acids [16].

The fourth group of researchers believes that the formation of humic substances may occur from any initial organic matter. The formation process speed and accumulation of humic substances is affected by the medium composition, as well as the biochemical stability of plant components. For example, sphagnum mosses largely restrain the disintegration of plants and the accumulation of humic acids, since it contains a significant amount of phenol-antiseptics. Cations of iron and calcium, clay minerals, mineral components may be catalysts of the plants humification process. The fourth humic substance origin theory is the most recognized at the moment.

It is said in some papers that hydrogen, carbon and oxygen are the basic elements of the humic and fulvic acids molecules. The content of nitrogen and sulfur in humic acids is 1-5%, and also humic and fulvic acids always contain water and microelements [16]. Humic acids have the following gross formula:  $C_xH_yN_zO_pS_qM_r + (Al_2O_3)_l(SiO_2)_m(H_2O)_n$ , where M is the metal ions.

The humic acids composition depends on the extraction technique, the coal rank and its origin and may vary within the following limits: C = 46-61% (58.7), H = 2.8-6.6% (5.0), O = 31-40% (32.9), N = 2-6% (3.4) [16].

There is no fundamental difference between humic acids of coals and peat [16]. The properties of brown coals depend on the humic acids content and grade.

Functional groups content of humic acids varies in proportion to the change in the carbon content during the coalification. It can be seen in table 4.

Table 4 – The functional group content in the humic acids of coals [13]

Content in the coal, %		The humic acids functional groups content, %									
		Per dry ash-free matter					Per total oxygen				
C	O	COOH	OH (phenolic)	CO	OCH <sub>3</sub>	O (inactive)	COOH	OH (phenolic)	CO	OCH <sub>3</sub>	O (inactive)
65.2	28.7	9.0	10.2	4.7	0.4	4.4	30.4	35.6	16.3	1.4	16.3
69.9	23.4	3.6	9.6	3.9	0.9	5.4	15.4	41.1	16.7	3.8	23.0
74.6	16.8	1.5	8.1	2.7	0.0	4.5	8.9	48.2	16.1	0.0	26.8
77.3	15.4	1.2	8.1	2.9	0.0	3.2	7.8	52.0	18.8	0.0	21.4

Humic acids in chemical structure are high molecular weight aromatic hydroxycarboxylic acids. Figure 4 shows the structural formula of the brown coal humic acid monomer proposed by Loginov and Komisarov. The monomer core consists of condensed aromatic structures that include alicyclic and aromatic rings with bearing side chains, functional groups are present in both the core and the side chains.

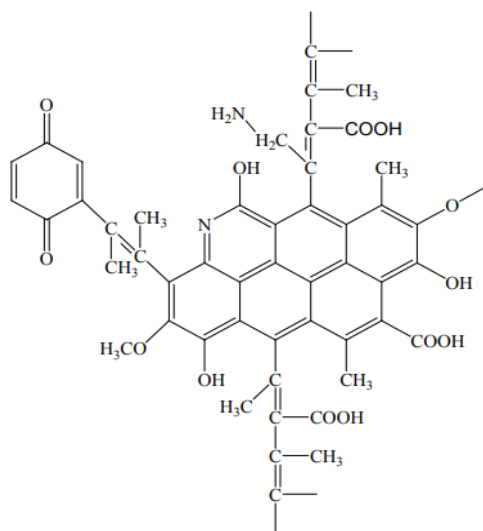


Figure 4 – The coal humic acid molecule fragment [13]

The theory of the humic acids molecule structure, consisting of branched periphery and condensed core at the present time is the most accurate [13].

The quantitative and qualitative composition of oxygen-containing functional groups determines the humic acid physicochemical properties and their physiological activity. The nature of the initial object of humic acids extraction and extraction technique have a direct effect on the quantitative and qualitative composition of the functional groups. More than 80% of oxygen in the brown coal stage of humic acids exists in the form of carboxyl and phenolic hydroxyls [16]. They are responsible for intermolecular interaction, ion exchange and adsorption.

The ability to form salts is the main feature of humic acids [13]. Humic acids extraction from peat, coal and soils is based on the fact that the salts of monovalent cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) are soluble in water [13]. Coal treatment with NaOH solution produces soluble humates of Na:  $\text{Hum}(\text{COOH})_n + n\text{NaOH} \rightarrow \text{Hum}(\text{COONa})_n + n\text{H}_2\text{O}$ . Humic acids that precipitate in the form of a brown

amorphous sediment:  $\text{Hum}(\text{COO}n) + n\text{HCl} \rightarrow \text{Hum}(\text{COOH}) + n\text{NaCl}$  upon neutralization of the filtered solution of Na humates and subsequent acidification of HCl to pH = 1-2. The precipitate is filtered off, washed and the insoluble in water humic acids are obtained. In solution, besides NaCl, there is a water-soluble fraction of HA, called fulvic acids.

As a result of the humic acids polydispersity, variable composition, limited solubility and strong coloration, the question of the humic acids molecular masses remains open [13,16]. Humic acids molecular masses obtained by chemical techniques appear in the range of 1300-130000, molecular masses obtained by physical techniques such as osmometry, cryoscopy, viscometry lie in the range 700-26000, the values obtained by centrifugation and light scattering are 30000-80000 [16].



## Приложение Б

Таблица Б.1 – Определение влажности исходных проб

Наимен. объекта	№ бюкса	Вес бюкса, г.	Вес бюкса с навеской, г	Навеска, г.	Вес после высушивания, г.	Контр. высушивание, г.	Потеря влаги, г.	W <sup>a</sup> , %	W <sup>a</sup> <sub>ср</sub> , %
Гол 6-09	018	23,5350	24,5119	0,9769	24,4474	24,4482	0,0637	6,52	6,3
Гол 6-09	45	24,0023	25,1286	1,1263	25,0604	25,0603	0,0683	6,06	
Гол 8-09	088	22,6767	23,7242	1,0475	23,6645	23,6649	0,0693	5,66	5,8
Гол 8-09	139	22,3818	23,4881	1,1063	23,4229	23,4227	0,0654	5,91	
МГ-8-09	125	28,6322	29,7494	1,1172	29,6387	29,6358	0,1136	10,17	10,1
МГ-8-09	134	23,3171	24,4695	1,1524	24,3567	24,3548	0,1147	9,95	
МГ-21-09	257	21,2299	22,2927	1,0628	22,1933	22,1928	0,0999	9,40	9,6
МГ-21-09	358	23,5585	24,5719	1,0134	24,4752	24,4728	0,0991	9,78	

Таблица Б.2 – Определение зольности исходных проб

Наимен. объекта	№ чашечки, тигля	Вес тигля, г.	Вес тигля с навеской, г.	Навеска, г.	Вес после прокаливния, г	Контрольное прокаливания, г.	Вес зольн. остатка, г.	A <sup>a</sup> , %	A <sup>a</sup> <sub>ср</sub>	A <sup>d</sup> <sub>ср</sub>
Гол 6-09	01	29,2688	30,2794	1,0106	29,4426	29,4424	0,1736	17,18	17,1	18,2
Гол 6-09	3	42,0690	43,0727	1,0037	42,2388	42,2397	0,1707	17,01		
Гол 8-09	4	32,7587	33,8778	1,1191	32,8947	32,8953	0,1366	12,21	12,4	13,2
Гол 8-09	9	39,0938	40,1201	1,0263	39,2186	39,2185	0,1248	12,16		
МГ 8-09	01	29,4417	30,5574	1,1157	29,4710	29,4707	0,0290	2,59	2,5	2,8
МГ 8-09	1	41,9685	42,8946	0,9261	41,9927	41,9912	0,0227	2,45		
МГ 21-09	2	59,1973	60,1408	0,9435	59,2722	59,2712	0,0739	7,83	8,0	8,8
МГ 21-09	3	44,7673	45,7028	0,9355	44,8447	44,8443	0,0770	8,23		

Таблица Б.3 – Определение выхода битумов

Объект исследования	Вес гильзы, г	Вес гильзы с навеской, г	Навеска, г	W <sup>a</sup> , %	A <sup>a</sup> , %	Органическая масса навески, Г	Вес чашечки, г	Вес чашечки с битумами		Вес сухих битумов, г	Выход битумов на горючую массу, %, B <sup>def</sup>
								1 <sup>ое</sup> взвешивание	Контрольное взвешивание		
Гол 6-09	4,4604	19,8667	15,4063	6,3	17,1	11,8012	61,0237	61,1106	61,1110	0,0869	0,74
Гол 8-09	4,1342	19,1862	15,0520	5,8	12,4	12,3125	68,0613	68,1476	68,1452	0,0839	0,68

Таблица Б.4 – Определение влажности остатка после извлечения битумов

Наимен. объекта	№ бюкса	Вес бюкса, г.	Вес бюкса с навеской, г	Навеска, г.	Вес после высушивания, г.	Контр. высушивание, г.	Потеря влаги, г.	W <sup>a</sup> , %	W <sup>a</sup> <sub>ср</sub> , %
Гол 6-09	018	23,5365	24,6044	1,0679	24,5608	24,5583	0,0461	4,32	4,1
Гол 6-09	45	24,0065	25,0841	1,0776	24,0443	25,0418	0,0423	3,92	
Гол 8-09	088	22,6797	23,7804	1,1007	23,7442	23,7422	0,0382	3,47	3,6
Гол 8-09	139	22,3835	23,4301	1,0466	23,3954	23,3915	0,0386	3,69	

Таблица Б.5 – Определение зольности остатка после извлечения битумов

Наимен. объекта	№ чашечки, тигля	Вес тигля, г.	Вес тигля с навеской, г.	Навеска, г.	Вес после прокаливния, г	Контрольное прокаливания, г.	Вес зольн. остатка, г.	A <sup>a</sup> , %	A <sup>a</sup> <sub>ср</sub>	W <sup>a</sup> <sub>ср</sub>	A <sup>d</sup> <sub>ср</sub>
Гол 6-09	01	29,2721	30,3593	1,0872	29,4634	29,4625	0,1904	17,51	17,4	4,1	18,1
Гол 6-09	11	40,3860	41,4066	1,0206	40,5634	40,5618	0,1758	17,23			
Гол 8-09	3	42,0704	43,0715	1,0011	42,1926	42,1912	0,1208	12,07	12,1	3,6	12,6
Гол 8-09	4	32,7612	33,7759	1,0147	32,8854	32,8848	0,1236	12,18			

Таблица Б.6 – Выход гуминовых кислот

Объект исследования	Вес колбы, г.	Вес колбы с навеской, г.	Навеска, г.	W <sup>a</sup> , %	A <sup>a</sup> , %	Орг. масса навески, г	Общий объем гуматов, л.	Объем гуматов на осаждение, л.	Вес бюкса с абс. сухим фильтром, г.	Вес бюкса с фильтром и ГК абс. сух. г.	Вес сухих ГК, г.	Выход ГК <sup>daf</sup> , %	Средний выход ГК <sup>daf</sup> , %
Гол 6-09	148,2067	149,3377	1,1310	4,1	17,4	0,8878	1	0,950	24,0571	24,0602	0,0031	0,37	0,4
Гол 6-09	179,0037	180,0192	1,0155	4,1	17,4	0,7972	1	0,950	24,5367	24,5334	0,0033	0,43	
Гол 8-09	134,1894	135,3074	1,1180	3,6	12,1	0,9424	1	0,950	23,2203	33,2202	0,0001	0,01	0,01
Гол 8-09	139,2094	140,2857	1,0763	3,6	12,1	0,9073	1	0,950	22,8982	22,8981	0,0001	0,01	

Таблица Б.7 – Определение влажности остаточного угля

Наимен. объекта	№ бюкса	Вес бюкса, г.	Вес бюкса с навеской, г	Навеска, г.	Вес после высушивания, г.	Контр. высушивание, г.	Потеря влаги, г.	W <sup>a</sup> , %	W <sup>a</sup> <sub>ср</sub> , %
Гол 6-09	025	25,6605	26,6115	0,9510	26,5661	26,5644	0,0471	4,95	5,1
Гол 6-09	081	25,3708	26,2957	0,9249	26,2484	26,2478	0,0479	5,18	
Гол 8-09	125	23,0782	24,0979	1,0197	24,0493	24,0483	0,0496	4,86	5,0
Гол 8-09	185	28,5810	29,5869	1,0059	29,5367	29,5359	0,0510	5,07	
МГ-8-09	021	21,2544	22,7485	1,4941	22,6282	22,6279	0,1206	8,07	8,3
МГ-8-09	088	22,6799	24,2407	1,5608	24,1103	24,1088	0,1319	8,45	
МГ-21-09	185	23,0318	24,2316	1,1998	24,1197	24,1168	0,1148	9,57	9,1
МГ-21-09	231	25,6003	26,8797	1,2794	26,7997	26,7701	0,1096	8,57	

Таблица Б.8 – Определение зольности остаточного угля

Наимен. объекта	№ чашечки, тигля	Вес тигля, г.	Вес тигля с навеской, г.	Навеска, г.	Вес после прокаливния, г	Контрольное прокаливания, г.	Вес зольн. остатка, г.	A <sup>a</sup> , %	A <sup>a</sup> <sub>ср</sub>	A <sup>d</sup> <sub>ср</sub>
Гол 6-09	21	35,9392	36,8359	0,8967	36,1013	36,0997	0,1605	17,90	17,9	18,9
Гол 6-09	24	35,0147	35,8813	0,8665	35,1721	35,1702	0,1555	17,94		
Гол 8-09	29	32,7760	33,7238	0,9478	32,8975	32,8965	0,1205	12,71	12,9	13,6
Гол 8-09	30	35,9324	36,8724	0,9400	36,0576	36,0561	0,1237	13,16		
МГ-8-09	01	29,4228	30,7929	1,3701	29,5830	29,5732	0,1504	10,97	11,4	12,4
МГ-8-09	3	44,7673	46,1824	1,4151	44,9538	44,9342	0,1669	11,79		
МГ-21-09	2	50,9279	52,0062	1,0783	51,0900	51,0907	0,1628	15,10	14,9	16,9
МГ-21-09	24	43,8388	45,0118	1,1725	44,0095	44,0109	0,1721	14,68		

Таблица Б.9 – Выход остаточного угля

Наименование объекта	Вес чашечки	Вес чашечки с остатком	Вес остатка	Орг. масса остатка	Выход остатка	Выход остатка средний
МГ-8-09	184,6613	186,3420	1,6807	1,3496	75,69	76,6
МГ-8-09	182,5538	184,3283	1,7745	1,4249	77,49	
МГ-21-09	170,8028	172,3329	1,4301	1,0869	64,03	63,1
МГ-21-09	161,2749	162,7759	1,5010	1,1408	62,15	

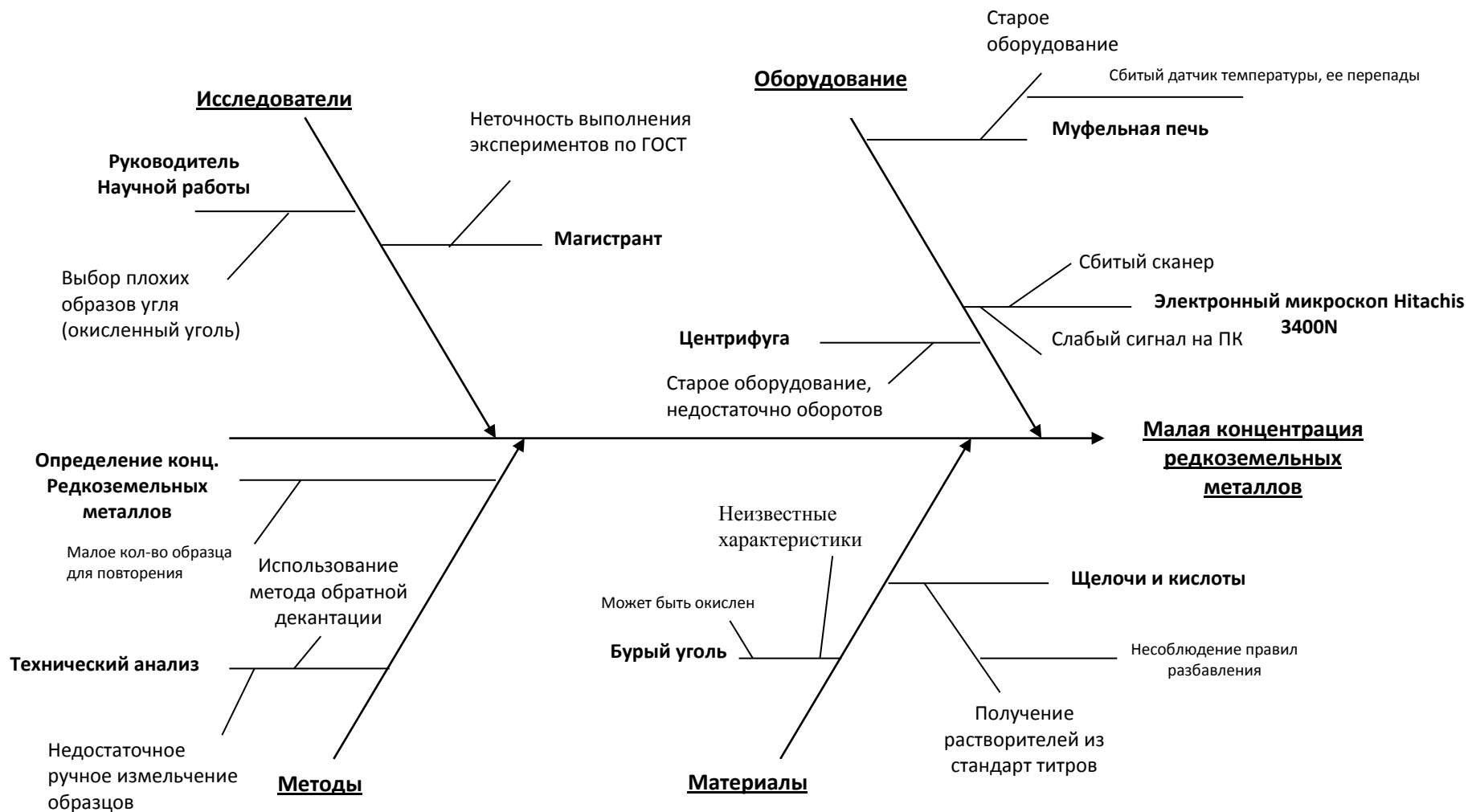


Рисунок В.1 – Причинно-следственная диаграмма

Таблица В.1 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	3
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	5
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	<b>60</b>	<b>60</b>

Таблица В.2 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо- затраты, час.
1	Ильенок С.С. аспирант НИ ТПУ	Эксперт проекта	Консультировать студента	100
2	Маслов С.Г. доцент, НИ ТПУ	Руководитель проекта	Проверяет полученные данные	50
3	Вымятнин Е.К. студент, НИ ТПУ	Исполнитель	Проводить эксперименты, обработка данных	1600
4	Криницына Зоя Васильевна доцент, НИ ТПУ	Эксперт проекта	Консультант раздела «Финансовый менеджмент»	2
5	Король Ирина Степановна доцент, НИ ТПУ	Эксперт проекта	Консультант раздела «Социальная ответственность»	2
6	Сыскина Анна Александровна доцент, НИ ТПУ	Эксперт проекта	Консультант раздела « Английский язык»	2
ИТОГО:				1752

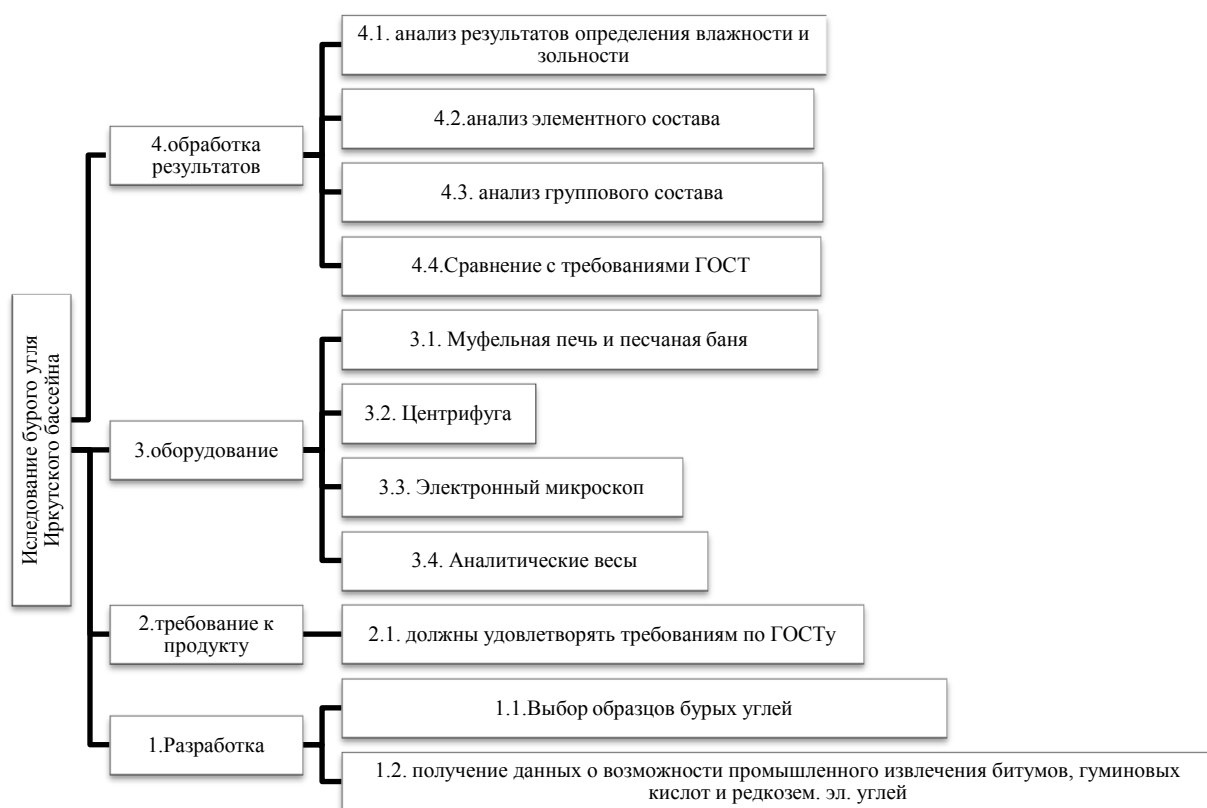


Рисунок В.2 – Иерархическая структура работ по проекту